

UNIVERSIDADE DE LISBOA

FACULDADE DE CIÊNCIAS

DEPARTAMENTO DE GEOLOGIA



**CONTRIBUTO DA GEOQUÍMICA E SEDIMENTOLOGIA
NA CARACTERIZAÇÃO DE INFLUÊNCIAS ANTROPOGÉNICAS
EM AMBIENTES ESTUARINOS**

SANDRA CRISTINA DA CONCEIÇÃO MOREIRA

Doutoramento em Geologia

Especialidade em Geoquímica

2015

UNIVERSIDADE DE LISBOA

FACULDADE DE CIÊNCIAS

DEPARTAMENTO DE GEOLOGIA



**CONTRIBUTO DA GEOQUÍMICA E DA SEDIMENTOLOGIA
NA CARACTERIZAÇÃO DE INFLUÊNCIAS ANTROPOGÉNICAS
EM AMBIENTES ESTUARINOS**

SANDRA CRISTINA DA CONCEIÇÃO MOREIRA

Tese orientada pela Prof.^a Doutora Maria da Conceição de Pombo Freitas e
pelo Prof. Doutor José Manuel Urbano Munhá,
especialmente elaborada para a obtenção do grau de doutor em Geologia na
especialidade de Geoquímica

2015

*À minha Maria e
ao meu Manel*

RESUMO

A presente dissertação foca-se essencialmente no estudo sedimentológico e geoquímico de sedimentos intermareais do estuário do Sado a diferentes escalas temporais – abordagem à micro- e mesoescala temporal.

A reconstrução da variação dos teores elementares ao longo de quatro colunas sedimentares curtas, das principais áreas intermareais do estuário em estudo, possibilitou a identificação das condições locais/regionais pristinas de metais relacionados com problemas de cariz ambiental, assim como o início e evolução da influência antrópica nestes ambientes. Os valores de fundo geoquímico em Cu, Zn e Pb para os sedimentos do estuário inferior são 37 – 46, 67 – 154 e 15 – 43 mg kg⁻¹, respectivamente, diferenciando-se dos obtidos para o estuário superior; todavia, a ocorrência de processos diagenéticos na coluna sedimentar mais a montante não permite garantir que correspondam a valores pristinos (ou pré-industriais). Com excepção do Pb no Sapal da Carrasqueira, a camada superficial das colunas sedimentares do estuário inferior apresenta contaminação nos três metais (Factores de Enriquecimento até ~6).

A caracterização físico-química, textural e composicional dos sedimentos actuais dos Sapais de Alcácer do Sal, Faralhão, Carrasqueira e Malha da Costa, principais áreas intermareais existentes ao longo do estuário do Sado, demonstra que embora de um modo geral não se verifique a ocorrência de sazonalidade, entre o Outono de 2005 e a Primavera de 2006, dos parâmetros sedimentológicos e geoquímicos analisados, existe uma variabilidade espacial evidente do Cr, Ni, Cu, Zn e Pb como reflexo de fontes antropogénicas distintas ao longo do estuário e do comportamento físico-químico ao longo deste sistema estuarino na dispersão de metais com fonte na bacia hidrográfica. Os sedimentos dos ambientes intermareais do estuário inferior tendem a exibir contaminação em Cu, Zn e Pb, e só pontualmente os Factores de Enriquecimento são superiores a 6.

Um estudo complementar em sedimentos superficiais do estuário do Sado (Sapal do Faralhão) e do Tejo (Sapal do Rosário e raso de maré distal das Hortas) indica, com base na análise geoquímica elementar (padrões de distribuição de Terras Raras e Índice de Alteração Química) e isotópica em Sr e Nd, que os sedimentos resultam da meteorização moderada da rocha-mãe. O estudo geoquímico elementar e isotópico de *Spartina maritima* e *Scrobicularia plana* indica a ocorrência de fracionamento geoquímico significativo entre os seus tecidos e o sedimento que colonizam, ocorrendo a bioacumulação de vários elementos em tecidos específicos; e embora a água marinha exerça influência, o principal mecanismo de fracionamento deve estar relacionado com a biodisponibilidade elementar para processos metabólicos específicos.

PALAVRAS-CHAVE: Sedimentologia
Geoquímica
Assinatura isotópica
Valores de fundo

ABSTRACT

This thesis focuses mainly on the sedimentological and geochemical study of intertidal sediments of the Sado estuary at different time scales - at micro- and mesoscale.

The variation of the elemental contents along four short cores, from the main intertidal estuarine areas, allowed the identification of the local/regional pristine contents of metals related with environmental issues, as well as the beginning and evolution of the anthropic influence on these environments. In the lower estuary the geochemical background of Cu, Zn and Pb is 37-46, 67-154 and 15-43 mg kg⁻¹, respectively, differing from those obtained for the upper estuary. However, the occurrence of diagenetic processes in the most upstream sedimentary column does not allowed to ensure that its values correspond to pristine (or pre-industrial) values. With the exception of Pb in Sapal da Carrasqueira, the superficial layer of the sedimentary columns from the lower estuary is contaminated by the three metals (Enrichment Factors up to ~ 6).

The physico-chemical, textural and compositional characterization of the recent sediments from the marshes of Alcácer do Sal, Faralhão, Carrasqueira and Malha da Costa, the main intertidal areas along the Estuary of Sado, demonstrate that, in a general way, there is no seasonal variability of the sedimentological and geochemical parameters analyzed. Nevertheless, there is a clear spatial variability of Cr, Ni, Cu, Zn and Pb as reflex of distinct anthropogenic sources along the estuary and of the physico-chemical behavior throughout this estuarine system in the dispersion of metals sourced in the watershed. The intertidal sediments tend to exhibit contamination in Cu, Zn and Pb, and only occasionally enrichment factors are higher than 6.

A complementary study with superficial sediments from Sado (Faralhão Marsh) and Tagus (Rosário Marsh and distal tidal flat from Sítio das Hortas), based on elemental (Chemical Index of Alteration and Rare Earth Elements distribution patterns) and isotopic (⁸⁷Sr/⁸⁶Sr and ¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd) geochemical analysis, indicates that the sediments results from moderate weathering of the bedrock. The elemental and isotopic geochemical study of *Spartina maritima* and *Scrobicularia plana* demonstrate the occurrence of significant geochemical fractionation between their tissues and sediment that each specie colonize. There is bioaccumulation of various elements in specific tissues; and although the sea water exerts influence, the main fractionation mechanism must be related to the elementary bioavailability for specific metabolic processes.

KEYWORDS: Sedimentology
Geochemistry
Isotopic Signature
Background values
Tidal flat and saltmarsh

AGRADECIMENTOS

“After climbing a great hill, one only finds that there are many more hills to climb.” – Nelson Mandela

Poderá parecer inusitado iniciar uns agradecimentos com uma citação; porém, esta representa não só todos os altos e baixos que tive no decorrer desta longa jornada, mas também os desafios que se seguem! Foi uma escalada com diversas provações, que possibilitaram o meu crescimento profissional e pessoal, e na hora de alcançar o “cume” existem diversos agradecimentos a serem efectuados:

- O meu principal agradecimento é para a Professora Conceição Freitas, minha orientadora de doutoramento e a responsável por me ter dedicado à aplicação da geoquímica em ambientes costeiros desde o tempo da licenciatura. O agradecimento que tenho a fazer-lhe não se limita à sua orientação científica que culmina na escrita desta dissertação; mas por todas as oportunidades que me proporcionou e que permitiram expandir o meu conhecimento e as minhas capacidades como investigadora, e a todo o apoio e disponibilidade que demonstrou em diversas vertentes.

- Ao Professor José Manuel Munhá pela sua coorientação, que me levou a descobrir o “excitante” mundo dos isótopos; e a sua celeridade de resposta sempre que necessário, mesmo após se ter aposentado. O seu contributo na presente dissertação levou a que eu saísse da minha zona de conforto, desenvolvendo uma maior abrangência de conhecimentos geoquímicos.

- À Doutora Fátima Araújo que, embora não oficialmente, foi uma orientadora científica. É inestimável o modo como continuou a receber-me no Instituto Tecnológico e Nuclear, após ter sido minha co-orientadora no Curso Pós-Graduado de Especialização em Geologia do Ambiente, permitindo o meu acesso aos laboratórios e equipamentos, e a sua disponibilidade para responder a dúvidas, discutir dados obtidos e rever textos.

- Ao Professor César Andrade pela transmissão de conhecimentos em geologia costeira, que em muito enriqueceram a minha aprendizagem, pelo seu apoio científico com comentários e sugestões pertinentes, que contribuíram para o melhoramento de diversos trabalhos que desenvolvi, e especialmente por ter partilhado o seu entusiasmo em “fazer ciência”.

- Ao Professor Colombo Tassinari por ter facultado a oportunidade de um estágio no Centro de Pesquisas Geocronológicas da Universidade de São Paulo, e à Solange e à Fátima pelo acompanhamento que me deram durante todo o trabalho realizado. À Liliane e ao Artur por toda a disponibilidade e simpatia demonstrada durante a minha estadia.

- Às inesquecíveis irmãs Helen e Ivone Sonoki! É impagável o modo como me receberam em São Paulo, acolhendo-me como se fosse um membro da família. Conjuntamente com o irmão Nori, embora este tivesse sempre a “implicar” comigo, fizeram com que sentisse que a estadia de um mês tivesse passado demasiado rápido.

- Ao Professor Francisco Fatela e ao Professor Carlos Antunes por todos os dados disponibilizados, e ao Professor Rui Taborda pela ajuda nas minhas dúvidas de geoestatística.

- Ao Professor Henrique Cabral, do Centro de Oceanografia da Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, por todos os meios disponibilizados; e à Rita Vasconcelos e à Carmen Santos pela ajuda na campanha de campo ao Sítio das Hortas.

- Aos que me acompanharam em campanhas de campo (algumas debaixo de um dilúvio) e aos que “me deram uma mãozinha” no trabalho laboratorial.

- Aos meus companheiros nas temporadas que passava no ITN – Pedro, Zé, Guilherme e Maria João. Ao Engenheiro Monge Soares, pela sua boa disposição, e ao Amaro, que impossibilitava que eu entrasse nas instalações sem ser detectada.

- Às duas pessoas que em certas fases receberam diariamente vários emails meus com pedidos de bibliografia. Obrigada Raquel e Daniela pela vossa rápida resposta (e paciência).

- À Fundação para a Ciência e a Tecnologia (FCT) que me concedeu uma bolsa de doutoramento (SFRH/BD/31351/2006); e ao projeto de investigação MicroDyn (*Microecology and Littoral Dynamics: definition of multi-proxies applicable to Quaternary palaeogeographical and palaeoclimatic reconstruction*) - POCTI/CTA/45185/2002, financiado pela mesma instituição.

- A todos os elementos do Grupo ProCost pelo apoio, companheirismo e amizade! Rute Ramos, Tânia Ferreira, Alexandra Amorim, Alexandra Oliveira, Ana Rita Pires, Anabela Cruces, Cristiano Ribeiro, Pedro Costa, Tiago Silva e Vera Lopes; cada um deixou, à sua maneira, uma marca nesta minha jornada. Reservando um agradecimento em pessoa a cada um vós, terei que destacar a Anabela Cruces... não só pelo apoio fundamental nos “últimos metros”, mas também por ter sido outra mentora em assuntos geoquímicos, sempre disponível para esclarecimentos e sugestões, e que me introduziu o bichinho da divulgação científica.

- Embora de modo distinto, à Isabel Lopes, à Rita Matildes e à Sandra Pereira por momentos, desabafos e gargalhadas que partilhámos e pelos conselhos que proferiram.

- Ao “Gang da Marmita” pela dose diária de boa disposição e amizade, e às “meninas e menino do 2º piso” pelo vosso sorriso!

- À Aurora Bizarro e à Anabela Oliveira, da Divisão de Geologia Marinha do Instituto Hidrográfico da Marinha, pela compreensão demonstrada durante o “sprint” final para a entrega desta dissertação.

- Ao David Martins pelo seu “empurrão”! Mas acima de tudo por se ter revelado um amigo, um confidente e um conselheiro.

- À Raquel Cardoso, que conheci nestas andanças, mas que hoje em dia é acima de tudo uma grande amiga a quem agradeço todo o seu apoio a nível profissional e pessoal.

- Um especial agradecimento às ‘ninas Cata, Mó(ni) e Xana. Espero que continuemos com os nossos convívios, independentemente do que o futuro nos reserva!!!

- Ao Carlos Melo pura e simplesmente por ser o “chato” que é!!!,

- Às amigas que estiveram incondicionalmente presentes quando mais precisei – Ana Teresa, Rita Almeida, Rita Martins, Rita Nunes, Sandra Inácio, Sandrinha e Ticha.

- A todos que, embora não tenham sido previamente mencionados, demonstraram interesse e continuaram a fazer a pergunta proibida!!!

- E a escassas horas da finalização deste volume: Ana Silva e Pedro Costa a vossa ajuda foi imprescindível!!! Não teria conseguido sem vocês (a sério!).

Como o sucesso alcançado só tem valor se tivermos com quem o partilhar, dedico esta conquista aos meus pais, avó e irmão. Um agradecimento muito especial à minha família pelo apoio incondicional, incentivo, preocupação e, acima de tudo, paciência que sempre demonstraram e pelo amor e carinho que nutrem por mim!

Índice

RESUMO.....	i
ABSTRACT.....	iii
AGRADECIMENTOS.....	v
ÍNDICE.....	vii
ÍNDICE DE FIGURAS.....	xi
ÍNDICE DE TABELAS.....	xxv
CAPÍTULO I – Introdução geral.....	1
I.1. PROBLEMÁTICA E OBJECTIVOS.....	1
I.2. ORGANIZAÇÃO DA DISSERTAÇÃO.....	4
I.3. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS E ELECTRÓNICAS.....	5
CAPÍTULO II – Caracterização da área de estudo.....	9
II.1. ESTUÁRIOS EM ESTUDO.....	9
II.1.A. Estuário do Sado.....	10
II.1. B. Estuário do Tejo.....	23
II.2. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS E ELECTRÓNICAS.....	33
CAPÍTULO III – Metodologias.....	37
III.1. TIPOLOGIA DAS AMOSTRAS.....	37
III.1.A. Trabalho de Campo.....	37
III.1.A.1. Amostras Geológicas.....	37
III.1.A.1.a. Amostragem à mesoescala temporal.....	37
III.1.A.1.b. Amostragem à microescala temporal.....	39
III.1.A.1. Amostras Biológicas.....	41
III.1.B. Trabalho Laboratorial.....	44
III.1.B.1. Amostras Geológicas.....	44
III.1.B.1.a. Análise sedimentológica.....	44
III.1.B.1.b. Análise geoquímica.....	45

III.1.B.1. Amostras Biológicas.....	48
III.2. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	49
CAPÍTULO IV – Estudo dos ambientes intermareais do Estuário do Sado – abordagem à mesoescala temporal.....	51
IV.1. INTRODUÇÃO	51
IV.2. AVALIAÇÃO DA CONTAMINAÇÃO DE SEDIMENTOS POR METAIS EM AMBIENTES ESTUARINOS.....	53
IV.2.A. Revisão do conceito de valor de fundo geoquímico – definições e termos associados.....	54
IV.2.B. Metodologias para o estabelecimento de valores de fundo geoquímico.....	56
IV.2.C. Avaliação da influência antropogénica (ou grau de contaminação) de metais em sedimentos depositados em ambientes aquáticos.....	58
IV.3. CARACTERIZAÇÃO À MESOESCALA TEMPORAL DA SEDIMENTAÇÃO NAS PRINCIPAIS ÁREAS DE SAPAL DO ESTUÁRIO DO SADO.....	68
IV.3.A. Caracterização sedimentológica e geoquímica.....	69
IV.3.B. Comparação da coluna sedimentar ALC-S com sondagens efectuadas no estuário superior ...	88
IV.3.C. Comparação da coluna sedimentar ALC-S com sondagens efectuadas no estuário inferior.....	89
IV.3.C.1. Comparação de parâmetros sedimentológicos	90
IV.3.C.2. Comparação de parâmetros geoquímicos.....	97
IV.4. AVALIAÇÃO DOS VALORES DE FUNDO GEOQUÍMICO PARA O ESTUÁRIO DO SADO.....	106
IV.4.A. Estimativa de valores de fundo geoquímico para o estuário superior.....	107
IV.4.A.1. Abordagem geoquímica para a estimativa de valores de fundo geoquímico no estuário superior	107
IV.4.A.2. Abordagem estatística para a estimativa de valores de fundo geoquímico no estuário superior	108
IV.4.A.1. Comparação entre as metodologias aplicadas para a estimativa de valores de fundo geoquímico no estuário superior	122
IV.4.B. Estimativa de valores de fundo geoquímico para o estuário inferior.....	123
IV.4.C. Comparação dos valores de fundo geoquímico das principais áreas intermareais do estuário do Sado.....	125
IV.5. AVALIAÇÃO DO GRAU DE CONTAMINAÇÃO EM METAIS VESTIGIAIS DOS SEDIMENTOS ACUMULADOS NAS PRINCIPAIS ÁREAS INTERMAREAIS DO ESTUÁRIO DO SADO.....	128
IV.5.A. Avaliação de acordo com Factores de Enriquecimento (F.E.).....	128

IV.5.B. Avaliação de acordo com o índice de geo-acumulação (Igeo).....	133
IV.5.C. Avaliação de acordo com o índice de carga contaminante (PLI).....	136
IV.5.D. Avaliação de acordo com a legislação portuguesa para material dragado (DC-DR 141, 1995/21).....	137
IV.6. CONCLUSÕES.....	148
IV.7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS E ELECTRÓNICAS.....	150
CAPÍTULO V – Estudo dos ambientes intermareais do Estuário do Sado – abordagem à microescala temporal.....	159
V.1. INTRODUÇÃO.....	159
V.2. CARACTERIZAÇÃO SUMÁRIA DOS AMBIENTES MORFOSEDIMENTARES INTERMAREAIS – RASO DE MARÉ E SAPAL.....	160
V.2.A. Rasos de Maré.....	161
V.2.B. Sapais.....	163
IV.3. CARACTERIZAÇÃO DAS PRINCIPAIS ÁREAS INTERMAREAIS DO ESTUÁRIO DO SADO.....	166
V.4. CARACTERIZAÇÃO À MICROESCALA TEMPORAL DA SEDIMENTAÇÃO DAS PRINCIPAIS ÁREAS INTERMAREAIS DO ESTUÁRIO DO SADO.....	169
V.4.A. Caracterização Sedimentológica.....	170
V.4.B. Caracterização Geoquímica.....	192
V.4.C. Avaliação de Variabilidade Espacial e Temporal (sazonalidade) dos Parâmetros Sedimentológicos e Geoquímicos.....	207
V.4.D. Avaliação do Grau de Contaminação dos Sedimentos Superficiais das Principais Áreas Intermareais do Estuário do Sado	208
V.5. VARIABILIDADE ESPACIAL DAS CARACTERÍSTICAS SEDIMENTOLÓGICAS E GEOQUÍMICAS DOS SEDIMENTOS ACUMULADOS EM AMBIENTE DE ALTO SAPAL	215
V.5.A. Caracterização Sedimentológica e Geoquímica dos sedimentos superficiais do alto sapal da Carrasqueira	215
V.5.B. Avaliação do Grau de Contaminação dos Sedimentos do alto sapal da Carrasqueira.....	223
V.5.C. Avaliação Estatística da Variabilidade espacial à escala métrica dos Parâmetros Sedimentológicos e Geoquímicos dos Sedimentos que constituem o alto sapal da Carrasqueira.....	229
V.5.C.1. Análise estatística descritiva	232
V.5.C.2. Avaliação da variabilidade associada ao processo analítico.....	236

V.5.C.3. Avaliação da variabilidade espacial à escala métrica e estimativa do erro de campo.....	236
V.5.C.4. Validação estatística da ocorrência de variabilidade espacial à escala métrica.....	238
V.6. CONCLUSÕES.....	243
V.7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS E ELECTRÓNICAS.....	246
CAPÍTULO VI – Outras aplicações da geoquímica no estudo de ambientes intermareais estuarinos	249
VI.1. INTRODUÇÃO.....	249
VI.1.A. Caracterização da assinatura geoquímica elementar e isotópica ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ e $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$) de sedimentos representativos de ambientes intermareais do Estuário do Tejo e do Sado.....	253
VI.1.A.1. Variação da assinatura isotópica de Nd (ϵNd) e Sr ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) no domínio intermareal dos estuários do Tejo e Sado	270
VI.1.B. Caracterização da assinatura geoquímica elementar e isotópica ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ e $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$) do biota que coloniza os ambientes intermareais do estuário do Tejo e do Sado.....	276
VI.1.B.1. Caracterização sedimentológica e geoquímica de sedimentos intermareais do estuário do Tejo e do Sado colonizados por <i>Scrobicularia plana</i> e <i>Spartina maritima</i>	279
VI.1.B.2. Caracterização geoquímica elementar da <i>Scrobicularia plana</i> do raso de maré distal do Sítio das Hortas (Estuário do Tejo).....	283
VI.1.B.3. Caracterização geoquímica elementar da <i>Spartina maritima</i> do baixo sapal dos estuários do Tejo e Sado.....	291
VI.1.B.4. Caracterização da assinatura isotópica do Sr ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) do biota que coloniza os ambientes intermareais dos estuários do Tejo e Sado e relação com diferentes compartimentos ambientais.....	300
VI.2. CONCLUSÕES.....	304
VI.3. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS E ELECTRÓNICAS.....	305
CAPÍTULO VII – Considerações finais e trabalhos futuros.....	311
Anexo I – Qualidade analítica das metodologias de análise química de amostras geológicas e biológicas	
Anexo II – Protocolo de preparação de amostras geológicas e biológicas para análise geoquímica isotópica	
Anexo III – Dados referentes ao Capítulo IV	
Anexo IV – Dados referentes ao Capítulo V	
Anexo V – Dados referentes ao Capítulo VI	

Índice de Figuras

Figura II. 1 – Localização das bacias hidrográficas do Tejo e do Sado em Portugal Continental (imagem de base disponibilizada pelo serviço Imagery do software ArcGIS).	9
Figura II. 2 – Carta litológica simplificada da bacia hidrográfica do rio Sado (adaptado de Brito, 2009).	11
Figura II. 3 – Batimetria, toponímia e organização morfológica do estuário do Sado (adaptado de Brito, 2009). BC – Banco do Cambalhão; CAS – Canal de Alcácer do Sal; CC – Canal da Comporta; CM – Canal da Marateca ou de Águas de Moura; CN – Canal Norte; CS – Canal Sul; CV – Canal de vazante; LC – Lagoa da Caldeira; O – Outão.	11
Figura II. 4 – Limite jusante do estuário do Sado. A) Correspondente ao limite da pluma de descarga das águas estuarinas com recurso a imagens de satélite (adaptado de Moreira, 1995); B) Equivalente à linha vermelha definida pelos seguintes pontos (Latitude (N); Longitude (W)): 1 - 38°29'18", 8°56'; 2 - 38°28'36", 8°56'54"; 3 - 38°28'24", 8°56'24"; 4 - 38°28'45", 8°55'48"; 5 - 38°29'24", 8°55'06" e 6 - 38°29'42", 8°54'24" (a linha vermelha a tracejado representa ao limite estabelecido por Moreira (1995)) (adaptado de www.maretec.mohid.com).	12
Figura II. 5 – Esboço dos principais elementos morfológicos do estuário do Sado, e delimitação do domínio externo e interno através da linha de barra (adaptado de Brito, 2009).	14
Figura II. 6 – Divisão do estuário do Sado com base na salinidade e temperatura (adaptado de Wollast, 1978 <i>in</i> Brito, 2009).	14
Figura II. 7 – Limite das zonas homogêneas definidas para o estuário do Sado (adaptado de Ferreira <i>et al.</i> , 2003).	15
Figura II. 8 – A) Precipitação média mensal nos meses de Janeiro (A1) e Agosto (A2); e B) precipitação (mm) e escoamento ($m^3 s^{-1}$) mensais na bacia hidrográfica do Sado (adaptado de Andrade <i>et al.</i> , 2006).	17
Figura II. 9 – Distribuição espacial dos sedimentos superficiais, em função da textura, na zona submareal do estuário do Sado de acordo com A) Rodrigues (1992 <i>in</i> Brito, 2009) e B) Caeiro <i>et al.</i> (2005).	19
Figura II. 10 – Conteúdos morfoossedimentares existentes ao longo das margens do estuário do Sado - distribuição espacial e frequências (adaptado de Andrade <i>et al.</i> , 2006).	21
Figura II. 11 – Arrozais no Canal da Comporta (fotografias aéreas de 29 de Setembro de 2009 – www.siarl.pt). A) Vista para Sul. B) Vista para Norte.	21
Figura II. 12 – Uso actual do espaço ocupado por salinas dos Grupos da Batalha, Faias e Telhada (Alcácer do Sal) (Neves, 2008).	22
Figura II. 13 – A) Localização das estações de amostragem no estuário do Sado no âmbito do programa de monitorização “Vigilância da Qualidade do Meio Marinho” do Instituto Hidrográfico; B e C) Teor médio, mínimo e máximo em carbono orgânico total, Cd, Cr, Hg, Ni, Pb, Zn, Cu, As dos sedimentos superficiais analisados (adaptado de Valença <i>et al.</i> , 2012).	22
Figura II. 14 – Unidades geomorfológicas na bacia hidrográfica do Tejo (adaptado de Carta Geológica de Portugal, escala 1:1 000 000, Serviços Geológicos de Portugal, 1968 e Instituto da Água, 1995 <i>in</i> Freire, 1999).	23
Figura II. 15 – Limite jusante do Estuário do Tejo (www.maretec.mohid.com).	24

Figura II. 16 – Representação esquemática dos principais domínios e distribuição dos tipos de fundo no estuário do Tejo (adaptado de Freire, 1999 <i>in</i> Hidroprojecto, 2007).....	26
Figura II. 17 – Linhas de água afluentes ao estuário (adaptado do Atlas do Ambiente, www.iambiente.pt/atlas/est/index.jsp).	27
Figura II. 18 – Divisão do estuário do Tejo em zonas de salinidade homogénea (adaptado de Ferreira <i>et al</i> , 2003 <i>in</i> Hidroprojecto, 2007).	27
Figura II. 19 – Distribuição dos sedimentos superficiais no estuário do Tejo (adaptado de Freire, 1999).	29
Figura II. 20 – Cartografia do domínio intermareal do estuário do Tejo (<i>in</i> Nogueira Mendes <i>et al.</i> , 2012).	32
Figura II. 21 – Tipificação da ocupação antrópica na orla estuarina (adaptado de Freire <i>et al.</i> , 2012).	32
Figura II. 22 – Concentrações de elementos vestigiais no estuário do Tejo em 2002, e comparação com níveis médios relativos ao período 1992 – 1997 e valores de referência (linha a tracejado: limite máximo da classe 1 da qualidade dos materiais dragados referida no Despacho Conjunto nº 141/95 dos Ministérios do Ambiente e Recursos Naturais e do Mar, ver Capítulo IV).	32
Figura III. 1 – A) Amostragem da sondagem ALC-S, recolhida no Sapal de Alcácer do Sal com um amostrador Van der Horst; B) Aspecto de um testemunho de sondagem obtido com recurso ao amostrador mencionado (© M. C. Freitas).	38
Figura III. 2 – Localização dos pontos de amostragem de sondagens e dos perfis e malha de amostragem de sedimentos superficiais nas principais áreas intermareais do estuário do Sado (fotografia aérea disponibilizada pelo serviço Imagery do software ArcGIS).	38
Figura III. 3 – Identificação dos pontos de amostragem do perfil TRO-S (Sapal da Malha da Costa) com estacas (© F. Fatela).	39
Figura III. 4 – Perfis topográficos representativos dos ambientes intermareais de raso de maré e sapal de Alcácer do Sal (ALC-S), da Carrasqueira (CAR-S), do Faralhão (FAR-S) e da Malha da Costa (TRO-S).	40
Figura III. 5 – Delimitação da malha de amostragem de sedimentos superficiais no alto sapal da Carrasqueira (© S. Moreira).	41
Figura III. 6 – Aspecto de uma mancha do baixo sapal do Faralhão, no estuário do Sado, colonizada por <i>Spartina maritima</i> (© M. C. Freitas).	42
Figura III. 7 – Localização da amostragem de <i>Spartina maritima</i> e do sedimento colonizado pelos espécimes recolhidos no Sapal do Rosário (A, Estuário do Tejo) e no Sapal do Faralhão (B, Estuário do Sado) (fotografia aérea disponibilizada pelo serviço Imagery do software ArcGIS).	42
Figura III. 8 – Localização da amostragem de <i>Scrobicularia plana</i> e do sedimento que colonizavam no raso de maré distal ao largo do Sapal das Hortas (Estuário do Tejo) (fotografia aérea disponibilizada pelo serviço Imagery do software ArcGIS).	43
Figura III. 9 – Diagramas ternários de classificação textural dos sedimentos (A) e de condições hidrodinâmica (B) do meio deposicional desses sedimentos, em função do rácio areia/vasa, propostos por Flemming (2000) e Pejrup (1988), respectivamente.	45
Figura IV. 1 – Esquematização da variação das concentrações de valor de fundo (ou background) geoquímico em profundidade ao longo de uma coluna sedimentar (adaptado de Fukue <i>et al.</i> , 2006).	56

Figura IV. 2 – Relação entre os teores de metais vestigiais na CSS estabelecidos por diversos autores com os valores definidos por Rudnick & Gao (2003) (adaptado de Rudnick & Gao, 2003).	62
Figura IV. 3 – Esquema comparativo entre diversas classificações europeias de materiais dragados com a classificação em vigor na legislação portuguesa. Confrontação das 5 classes de material dragado contempladas na legislação portuguesa com as classes definidas para países que utilizam uma abordagem de 2 níveis de acção (NA) (barras verdes e vermelhas representativas do intervalo de concentrações do NA1 e NA2, respectivamente), e os níveis limite estabelecidos nos Países Baixos (barras amarelas) e Polónia (barras pretas) (adaptado de Alvarez-Guerra <i>et al.</i> , 2007b) para regulamentar a imersão de material dragado no oceano. Informação relativa às SQGs de material dragado estabelecidas para os outros onze países europeus presente em Alvarez-Guerra <i>et al.</i> (2007a), DelValls <i>et al.</i> , (2004), Cronin <i>et al.</i> (2006), Röper & Netzband (2011).	67
Figura IV. 4 – Comparação das concentrações referentes aos Níveis de Acção (NA) em termos de Zn aplicados em 9 países europeus (DE – Alemanha, ES - Espanha, DK – Dinamarca, NO – Noruega, IE – Irlanda, UK – Reino Unido, FR – França, BE – Bélgica e NL – Países Baixos) (adaptado de Röper & Netzband, 2011).....	68
Figura IV. 5 – Classificação textural, de acordo com o rácio areia/vasa (Flemming, 2000 - linha sólida preta) e hidrodinâmica, de acordo com o rácio areia:silte:argila (Pejrup, 1988 in Flemming, 2000) - linha tracejada cinzenta), em diagrama ternário, dos sedimentos da coluna sedimentar ALC-S.	69
Figura IV. 6 – Distribuição vertical dos parâmetros sedimentológicos de textura (diâmetro médio (textura) e fracção <63 μ m), do teor em matéria orgânica (M.O.), do teor em água (ω) e do potencial hidrogeniónico (pH) dos sedimentos que constituem a coluna sedimentar ALC-S, recolhida no Sapal de Alcácer do Sal.	70
Figura IV. 7 – Coluna sedimentar ALC-S correspondente aos 35 cm superficiais.	70
Figura IV. 8 – Coluna sedimentar ALC-S correspondente ao material acumulado entre 90 e 115 cm de profundidade.	70
Figura IV. 9 – Distribuição vertical dos teores elementares de alumínio (Al), silício (Si), potássio (K), rubídio (Rb), titânio (Ti), zircónio (Zr), cálcio (Ca) e estrôncio (Sr) e do rácio Si/Al ao longo da coluna sedimentar ALC-S, recolhida no Sapal de Alcácer do Sal.	73
Figura IV. 10 – Distribuição vertical dos teores elementares de manganês (Mn), ferro (Fe), enxofre (S), cloro (Cl), bromo (Br), crómio (Cr), níquel (Ni), cobre (Cu), zinco (Zn) e chumbo (Pb) e dos rácios Fe/S e Mn/Fe ao longo da coluna sedimentar ALC-S, recolhida no Sapal de Alcácer do Sal.	76
Figura IV. 11 – Relação entre o enxofre (S) e o ferro (Fe) nos sedimentos que constituem a coluna sedimentar ALC-S, representativa do Sapal de Alcácer do Sal.	78
Figura IV. 12 – Variação vertical do cobre (Cu) e do zinco (Zn) ao longo da coluna sedimentar ALC-S.	78
Figura IV. 13 – Comparação dos perfis de variação vertical do cobre (Cu) e zinco (Zn) com o enxofre (S) ao longo dos 110 cm superficiais da coluna sedimentar ALC-S (o sombreado cinzento assinala a ocorrência de picos na distribuição da concentração elementar).	78
Figura IV. 14 – Distribuição vertical dos teores S-normalizados de (A) manganês (Mn), (B) ferro (Fe), (C) crómio (Cr), níquel (Ni), cobre (Cu), zinco (Zn) e chumbo (Pb) ao longo da coluna sedimentar ALC-S.	80

Figura IV. 15 – Perfis esquemáticos da variação da concentração de elementos e compostos na água intersticial e na fase sólida do sedimento em profundidade, em função do processo químico de decomposição da matéria orgânica (M.O.), aos quais estão associados diferentes intervalos de potencial redox (Eh) e aceptadores de electrões (modificado de Konhause, 2007) (^a Millero, 1996 in www.ozcoasts.gov.au/glossary/def_c-d.jsp#decomp ; ^b Chen & Avnimelech, 1986).	82
Figura IV. 16 – Exemplo de perfis-tipo da variação em profundidade do potencial redox em ambiente intermareal composto por areia média (A) ou por areia fina (B); adaptado de www.aqualex.org/elearning/marine_environment/english/chap2/chap2-4.html).	83
Figura IV. 17 – Variação vertical do teor em matéria orgânica (MO), determinado por dois operadores, ao longo da coluna sedimentar MC3.	91
Figura IV. 18 – Distribuição vertical da fracção fina (partículas <63 μ m) do sedimento, do teor em matéria orgânica, da perda ao rubro (LOI), teor em água (θ) e potencial hidrogénico (pH) ao longo de colunas sedimentares que caracterizam as principais áreas intermareais do Estuário do Sado.	92
Figura IV. 19 – Distribuição vertical do teor em alumínio (Al), silício (Si) e do rácio Si/Al ao longo de coluna sedimentares que caracterizam as principais áreas intermareais estuário do Sado.	99
Figura IV. 20 – Distribuição vertical do teor em titânio (Ti), potássio (K) e cálcio (Ca) ao longo de colunas sedimentares que caracterizam as principais áreas intermareais estuário do Sado.	99
Figura IV. 21 – Distribuição vertical do teor em sódio (Na), manganês (Mn) e ferro (Fe) ao longo de coluna sedimentares que caracterizam as principais áreas intermareais estuário do Sado.	100
Figura IV. 22 – Distribuição vertical do teor em cobre (Cu), zinco (Zn), chumbo (Pb) e cobalto (Co) ao longo de coluna sedimentares que caracterizam as principais áreas intermareais estuário do Sado.	103
Figura IV. 23 – Identificação da secção do perfil de distribuição vertical dos teores de crómio (Cr), níquel (Ni), cobre (Cu), zinco (Zn) e chumbo (Pb) correspondente aos valores de fundo geoquímico (BG) para o Sapal de Alcácer do Sal (a linha a tracejado representa a mediana dos teores de BG para cada elemento).	108
Figura IV. 24 – Histograma do teor em Cr nos sedimentos de ALC-S.	112
Figura IV. 25 – Histograma do teor em Ni nos sedimentos de ALC-S.	112
Figura IV. 26 – Histograma do teor em Cu nos sedimentos de ALC-S.	112
Figura IV. 27 – Histograma parcial (n=40) do teor em Cu nos sedimentos de ALC-S.	112
Figura IV. 28 – Histograma do teor em Zn nos sedimentos de ALC-S.	112
Figura IV. 29 – Histograma parcial (n=40) do teor em Zn nos sedimentos de ALC-S.	112
Figura IV. 30 – Histograma parcial (n=39) do teor em Zn nos sedimentos de ALC-S.	112
Figura IV. 31 – Histograma do teor em Pb nos sedimentos de ALC-S.	112
Figura IV. 32 – Distribuição dos teores de Cr ao longo da coluna sedimentar ALC-S. Valores de fundo geoquímico obtido através da aplicação da técnica iterativa 2- σ (Teste estatístico de Lilliefors [$\alpha=0,05$]: Tcrit.= 0,148; T= 0,062).	113
Figura IV. 33 – Distribuição dos teores de Cr ao longo da coluna sedimentar ALC-S. Valores de fundo geoquímico obtido através da aplicação da função distribuição calculada (Teste estatístico de Lilliefors [$\alpha=0,05$]: Tcrit.= 0,140; T= 0,103).	113

Figura IV. 34 – Distribuição dos teores de Ni na coluna sedimentar ALC-S. Valores de fundo geoquímico obtido através da aplicação da técnica iterativa 2- σ (Teste estatístico de Lilliefors [$\alpha=0,05$]: Tcrit.= 0,154; T= 0,077).	114
Figura IV. 35 – Distribuição dos teores de Ni na coluna sedimentar ALC-S. Valores de fundo geoquímico obtido através da aplicação da função distribuição calculada (Teste estatístico de Lilliefors [$\alpha=0,05$]: Tcrit.= 0,134; T= 0,139).	114
Figura IV. 36 – Distribuição dos teores de Cu na coluna sedimentar ALC-S. Valores de fundo geoquímico obtido através da aplicação da técnica iterativa 2- σ (Teste estatístico de Lilliefors [$\alpha=0,05$]: Tcrit.= 0,142; T= 0,053).	115
Figura IV. 37 – Distribuição dos teores de Cu na coluna sedimentar ALC-S. Valores de fundo geoquímico obtido através da aplicação da função distribuição calculada (Teste estatístico de Lilliefors [$\alpha=0,05$]: Tcrit.= 0,134; T= 0,015).	115
Figura IV. 38 – Distribuição dos teores de Zn na coluna sedimentar ALC-S. Valores de fundo geoquímico obtidos através da aplicação da técnica iterativa 2- σ (Teste estatístico de Lilliefors [$\alpha=0,05$]: Tcrit.= 0,144; T= 0,061).	116
Figura IV. 39 – Distribuição dos teores de Zn na coluna sedimentar ALC-S. Valores de fundo geoquímico obtidos através da aplicação da função distribuição calculada (Teste estatístico de Lilliefors [$\alpha=0,05$]: Tcrit.= 0,137; T= 0,011).	116
Figura IV. 40 – Distribuição dos teores de Pb na coluna sedimentar ALC-S. Valores de fundo geoquímico obtidos através da aplicação da técnica iterativa 2- σ (Teste estatístico de Lilliefors [$\alpha=0,05$]: Tcrit.= 0,159; T= 0,093).	117
Figura IV. 41 – Distribuição dos teores de Pb na coluna sedimentar ALC-S. Valores de fundo geoquímico obtidos através da aplicação da função distribuição calculada (Teste estatístico de Lilliefors [$\alpha=0,05$]: Tcrit.= 0,137; T= 0,071).	117
Figura IV. 42 – Distribuição dos teores de Zn na coluna sedimentar ALC-S, após a remoção da subpopulação de dados caracterizada pelas concentrações mais elevadas deste metal. Valores de fundo geoquímico obtidos através da reaplicação da função distribuição calculada (Teste estatístico de Lilliefors [$\alpha=0,05$]: Tcrit. = 0,161; T = 0,064).	118
Figura IV. 43 – Identificação da secção do perfil de distribuição vertical dos teores de cobre (Cu), zinco (Zn) e chumbo (Pb) correspondente aos valores de fundo geoquímico (BG) para o Sapal da Malha da Costa (MC3).	124
Figura IV. 44 – Identificação da secção do perfil de distribuição vertical dos teores de cobre (Cu), zinco (Zn) e chumbo (Pb) correspondente aos valores de fundo geoquímico (BG) para o Sapal da Carrasqueira (CAR2).	124
Figura IV. 45 – Identificação da secção do perfil de distribuição vertical dos teores de cobre (Cu), zinco (Zn) e chumbo (Pb) correspondente aos valores de fundo geoquímico (BG) para o Sapal do Faralhão (FAR4).	125
Figura IV. 46 – Distribuição vertical dos Factores de Enriquecimento (F.E.), recorrendo ao alumínio (Al) como elemento normalizador, em crómio (Cr), níquel (Ni), cobre (Cu), zinco (Zn) e chumbo (Pb) ao longo da coluna sedimentar ALC-S do estuário superior do Sado.	129

Figura IV. 47 – Distribuição vertical dos Factores de Enriquecimento (F.E.), recorrendo ao ferro (Fe) como elemento normalizador, em crómio (Cr), níquel (Ni), cobre (Cu), zinco (Zn) e chumbo (Pb) ao longo da coluna sedimentar ALC-S do estuário superior do Sado.	129
Figura IV. 48 – Distribuição vertical dos Factores de Enriquecimento (F.E.) do cobre (Cu), zinco (Zn) e chumbo (Pb) ao longo das colunas sedimentares das principais áreas intermareais do estuário inferior do Sado – Sapal do Faralhão (FAR4), Sapal da Carrasqueira (CAR2) e Sapal da Malha da Costa (MC3).	131
Figura IV. 49 – Variação vertical das concentrações Al-normalizadas de crómio (Cr), níquel (Ni), cobre (Cu), zinco (Zn) e chumbo (Pb) ao longo da coluna sedimentar ALC-S, representativa da sedimentação no Sapal de Alcácer do Sal; as linhas verticais representam os teores Al-normalizados do valor de fundo geoquímico (ou da secção que exhibe as concentrações mais baixas) do estuário superior (BG) e de materiais geológicos de referência – crusta continental superior (CCS), crusta continental (CC) e Average Shale (AS).	132
Figura IV. 50 – Variação vertical das concentrações Al-normalizadas de cobre (Cu), zinco (Zn) e chumbo (Pb) ao longo das colunas sedimentares FAR4 (Sapal do Faralhão), CAR2 (Sapal da Carrasqueira) e MC3 (Sapal da Malha da Costa); as linhas verticais representam os teores Al-normalizados do valor de fundo geoquímico do estuário inferior (BG) e de materiais geológicos de referência – crusta continental superior (CCS), crusta continental (CC) e Average Shale (AS).	133
Figura IV. 51 – Variação vertical do Índice de Geoacumulação (Igeo) ao longo da coluna sedimentar ALC-S, representativa do Sapal de Alcácer do Sal (estuário superior).	135
Figura IV. 52 – Variação vertical do Índice de Geoacumulação (Igeo) ao longo das colunas sedimentares representativas do Sapal da Costa (MC3), do Sapal da Carrasqueira (CAR2) e do Sapal da Malha da Costa (MC3) (estuário inferior).	135
Figura IV. 53 – Variação vertical do Índice de Carga Poluente (PLI) ao longo da coluna sedimentar ALC-S, representativa do Sapal de Alcácer do Sal (estuário superior).	137
Figura IV. 54 – Variação vertical do Índice de Carga Poluente (PLI) ao longo das colunas sedimentares representativas do Sapal da Costa (MC3), do Sapal da Carrasqueira (CAR2) e do Sapal da Malha da Costa (MC3) (estuário inferior).	137
Figura IV. 55 – Variação vertical do Índice do Grau de Contaminação de Material Dragado (PIN) ao longo da coluna sedimentar ALC-S, representativa do Sapal de Alcácer do Sal (estuário superior).	139
Figura IV. 56 – Variação vertical do Índice do Grau de Contaminação de Material Dragado (PIN) ao longo das colunas sedimentares representativas do Sapal da Costa (MC3), do Sapal da Carrasqueira (CAR2) e do Sapal da Malha da Costa (MC3) (estuário inferior).	139
Figura V. 1 – Esquema da sucessão de ambientes ao longo do domínio intermareal (adaptado de Woodroffe, 2003).	162
Figura V. 2 – Vista para Sul do Canal da Comporta, observando-se a passagem de uma zona de raso de maré e sapal para uma extensa área de arrozal (portugalfotografiaaerea.blogspot.pt/).....	167
Figura V. 3 – Vista para Nordeste a partir do Canal da Comporta, verificando-se que o Sapal da Carrasqueira se inicia na sua margem direita e se encontra intensamente artificializado (portugalfotografiaaerea.blogspot.pt/).	167
Figura V. 4 – Vista aérea do estuário do Sado na zona de Alcácer do Sal, sendo possível observar as áreas de sapal artificializadas, para práticas agrícolas, limitadas por uma estreita faixa de sapal natural (portugalfotografiaaerea.blogspot.pt/).	167

Figura V. 5 – Comparação da morfologia do ambiente de sapal na área adjacente ao cais palafítico do Sapal da Carrasqueira em 2008 (A e B) e 2013 (C).	168
Figura V. 6 – Variação espacial dos parâmetros sedimentológicos – fracção grosseira (F.G.), teormatéria orgânica (M.O.), potencial hidrogeniónico (pH) e teor em água (ω), dos sedimentos intermareais amostrados no Sapal de Alcácer do Sal ao longo do perfil ALC-S.	172
Figura V. 7 – Classificação textural (linhas contínuas) e das condições hidrodinâmicas do meio deposicional (linhas a tracejado) dos sedimentos intermareais superficiais das principais áreas intermareais do estuário do Sado, em função do rácio areia/vasa proposto por Flemming (2000) e Pejrup (1988), respectivamente.	173
Figura V. 8 – Representação gráfica (histograma) das classes dimensionais da fracção fina (partículas de dimensão $<63\ \mu\text{m}$) dos sedimentos superficiais recolhidos ao longo do domínio intermareal do Sapal de Alcácer do Sal (perfil ALC-S) em ambas as campanhas de amostragem.	174
Figura V. 9 – Variação espacial dos parâmetros sedimentológicos – fracção grosseira (F.G.), teor em matéria orgânica (M.O.), potencial hidrogeniónico (pH) e teor em água (ω), nos sedimentos superficiais intermareais amostrados no Sapal do Faralhão ao longo do perfil FAR-S.	175
Figura V. 10 – Representação gráfica (histograma) das classes dimensionais da fracção fina (partículas de dimensão $<63\ \mu\text{m}$) dos sedimentos superficiais recolhidos ao longo do domínio intermareal do Sapal de Faralhão (perfil FAR-S) em ambas as campanhas de amostragem.	175
Figura V. 11 – Aspecto geral das amostras recolhidas na estação P1 do perfil FAR-S (Sapal do Faralhão) no Outono de 2005 e na Primavera de 2006, respectivamente.	177
Figura V. 12 – Granulometria da fracção grosseira (partículas de dimensão $>63\ \mu\text{m}$) da amostra P1 recolhida no raso de maré do perfil FAR-S (Sapal do Faralhão) no Outono de 2005 e na Primavera de 2006.....	177
Figura V. 13 – Granulometria da fracção grosseira (partículas de dimensão $>63\ \mu\text{m}$) da amostra P4 recolhida no baixo sapal do perfil FAR-S (Sapal do Faralhão) na Primavera de 2006.	177
Figura V. 14 – Variação espacial dos parâmetros sedimentológicos – fracção grosseira (F.G.), teor em matéria orgânica (M.O.), potencial hidrogeniónico (pH) e teor em água (ω), nos sedimentos superficiais intermareais amostrados no Sapal da Carrasqueira ao longo do perfil CAR-S.....	181
Figura V. 15 – Granulometria da fracção grosseira (partículas de dimensão $>63\ \mu\text{m}$) da amostra P8 recolhida no alto sapal do perfil CAR-S (Sapal da Carrasqueira) na Primavera de 2006.	181
Figura V. 16 – Representação gráfica (histograma) das classes dimensionais da fracção fina (partículas de dimensão $<63\ \mu\text{m}$) dos sedimentos superficiais recolhidos ao longo do domínio intermareal do Sapal da Carrasqueira (perfil CAR-S) em ambas as campanhas de amostragem.	183
Figura V. 17 – Variação espacial dos parâmetros sedimentológicos – fracção grosseira (F.G.), teor em matéria orgânica (M.O.), potencial hidrogeniónico (pH) e teor em água (ω), nos sedimentos superficiais intermareais amostrados no Sapal da Malha da Costa ao longo do perfil TRO-S.	183
Figura V. 18 – Granulometria da fracção grosseira (partículas de dimensão $>63\ \mu\text{m}$) da amostra P1 recolhida no raso de maré do perfil TRO-S (Sapal da Malha da Costa) no Outono de 2005 e Primavera de 2006.	185
Figura V. 19 – Granulometria da fracção grosseira (partículas de dimensão $>63\ \mu\text{m}$) da amostra P2 recolhida no raso de maré do perfil TRO-S (Sapal da Malha da Costa) no Outono de 2005 e Primavera de 2006.	185

Figura V. 20 – Granulometria da fracção grosseira (partículas de dimensão >63 μ m) da amostra P3 recolhida no raso de maré do perfil TRO-S (Sapal da Malha da Costa) no Outono de 2005 e Primavera de 2006.	185
Figura V. 21 – Granulometria da fracção grosseira (partículas de dimensão >63 μ m) da amostra P4 recolhida no raso de maré do perfil TRO-S (Sapal da Malha da Costa) no Outono de 2005 e Primavera de 2006.	186
Figura V. 22 – Granulometria da fracção grosseira (partículas de dimensão >63 μ m) da amostra P4A recolhida no raso de maré do perfil TRO-S (Sapal da Malha da Costa) no Outono de 2005 e Primavera de 2006. ...	186
Figura V. 23 – Granulometria da fracção grosseira (partículas de dimensão >63 μ m) da amostra P5 recolhida no baixo sapal do perfil TRO-S (Sapal da Malha da Costa) no Outono de 2005 e Primavera de 2006.	186
Figura V. 24 – Granulometria da fracção grosseira (partículas de dimensão >63 μ m) da amostra P6 recolhida no baixo sapal do perfil TRO-S (Sapal da Malha da Costa) no Outono de 2005 e Primavera de 2006.	187
Figura V. 25 – Granulometria da fracção grosseira (partículas de dimensão >63 μ m) da amostra P7 recolhida no baixo sapal do perfil TRO-S (Sapal da Malha da Costa) no Outono de 2005 e Primavera de 2006.	187
Figura V. 26 – Granulometria da fracção grosseira (partículas de dimensão >63 μ m) da amostra P8 recolhida no alto sapal do perfil TRO-S (Sapal da Malha da Costa) no Outono de 2005 e Primavera de 2006.	187
Figura V. 27 – Granulometria da fracção grosseira (partículas de dimensão >63 μ m) da amostra P9 recolhida no alto sapal do perfil TRO-S (Sapal da Malha da Costa) no Outono de 2005 e Primavera de 2006.	188
Figura V. 28 – Granulometria da fracção grosseira (partículas de dimensão >63 μ m) da amostra P10 recolhida no baixo sapal do perfil TRO-S (Sapal da Malha da Costa) no Outono de 2005 e Primavera de 2006.	188
Figura V. 29 – Representação gráfica (histograma) das classes dimensionais da fracção fina (partículas de dimensão <63 μ m) dos sedimentos superficiais recolhidos ao longo do domínio intermareal do Sapal da Malha da Costa (perfil TRO-S) em ambas as campanhas de amostragem.	189
Figura V. 30 – Variação espacial de elementos litogénicos e biogénicos nos sedimentos superficiais intermareais amostrados no Sapal de Alcácer do Sal ao longo do perfil ALC-S.	193
Figura V. 31 – Variação espacial de elementos litogénicos e biogénicos nos sedimentos superficiais intermareais amostrados no Sapal do Faralhão ao longo do perfil FAR-S.	194
Figura V. 32 – Variação espacial de elementos litogénicos e biogénicos nos sedimentos superficiais intermareais amostrados no Sapal da Carrasqueira ao longo do perfil CAR-S.	196
Figura V. 33 – Variação espacial de elementos litogénicos e biogénicos nos sedimentos superficiais intermareais amostrados no Sapal da Malha da Costa ao longo do perfil TRO-S.	197
Figura V. 34 – Variação espacial de elementos indicadores de salinidade nos sedimentos superficiais intermareais amostrados no Sapal de Alcácer do Sal ao longo do perfil ALC-S.	198
Figura V. 35 – Variação espacial de elementos indicadores de salinidade nos sedimentos superficiais intermareais amostrados no Sapal do Faralhão ao longo do perfil FAR-S.	198
Figura V. 36 – Variação espacial de elementos indicadores de salinidade nos sedimentos superficiais intermareais amostrados no Sapal da Carrasqueira ao longo do perfil CAR-S.	199
Figura V. 37 – Variação espacial de elementos indicadores de salinidade nos sedimentos superficiais intermareais amostrados no Sapal da Malha da Costa ao longo do perfil TRO-S.	200

Figura V. 38 – Variação espacial do teor em Cr nos sedimentos superficiais de raso de maré e sapal amostrados nos principais ambientes intermareais do estuário do Sado.	201
Figura V. 39 – Variação espacial do teor em Ni nos sedimentos superficiais de raso de maré e sapal amostrados nos principais ambientes intermareais do estuário do Sado.	202
Figura V. 40 – Variação espacial do teor em Cu nos sedimentos superficiais de raso de maré e sapal amostrados nos principais ambientes intermareais do estuário do Sado.	202
Figura V. 41 – Variação espacial do teor em Zn nos sedimentos superficiais de raso de maré e sapal amostrados nos principais ambientes intermareais do estuário do Sado.	203
Figura V. 42 – Variação espacial do teor em Pb nos sedimentos superficiais de raso de maré e sapal amostrados nos principais ambientes intermareais do estuário do Sado.	203
Figura V. 43 – Intervalo de variação das concentrações Al-normalizadas de metais em sedimentos superficiais amostrados nas principais áreas intermareais do estuário do Sado no Outono de 2005 e na Primavera de 2006.	205
Figura V. 44 – Factores de Enriquecimento (F.E.) em crómio (Cr), níquel (Ni), cobre (Cu), zinco (Zn) e chumbo (Pb), estabelecidos com recurso ao respectivo valor de fundo geoquímico, dos sedimentos superficiais das principais áreas intermareais do estuário do Sado.	211
Figura V. 45 – Factores de Enriquecimento (F.E.) em crómio (Cr), níquel (Ni), cobre (Cu), zinco (Zn) e chumbo (Pb), estabelecidos com recurso ao material de referência average shale, dos sedimentos superficiais das principais áreas intermareais do estuário do Sado.	212
Figura V. 46 – Distribuição espacial da fracção fina dos sedimentos superficiais amostrados ao longo da malha CAR-M, no alto sapal da Carrasqueira.	217
Figura V. 47 – Classificação textural de Flemming (2000) dos sedimentos superficiais amostrados ao longo da malha CAR-M, no alto sapal da Carrasqueira.	217
Figura V. 48 – Distribuição espacial do teor em matéria orgânica (M.O.) dos sedimentos superficiais amostrados ao longo da malha CAR-M, no alto sapal da Carrasqueira.	217
Figura V. 49 – Aspecto da fracção >63 μ m que compõe os sedimentos superficiais amostrados ao longo da malha CAR-M, no alto sapal da Carrasqueira.	217
Figura V. 50 – Distribuição espacial do pH nos sedimentos superficiais amostrados ao longo da malha CAR-M, no alto sapal da Carrasqueira.	217
Figura V. 51 – Classificação do pH dos sedimentos superficiais amostrados ao longo da malha CAR-M, no alto sapal da Carrasqueira, de acordo com a Escala de Pratolongo.	217
Figura V. 52 – Distribuição espacial do teor em silício (Si) nos sedimentos superficiais amostrados ao longo da malha CAR-M, no alto sapal da Carrasqueira.	218
Figura V. 53 – Distribuição espacial do teor em alumínio (Al) nos sedimentos superficiais amostrados ao longo da malha CAR-M, no alto sapal da Carrasqueira.	218
Figura V. 54 – Distribuição espacial do teor em potássio (K) nos sedimentos superficiais amostrados ao longo da malha CAR-M, no alto sapal da Carrasqueira.	218
Figura V. 55 – Distribuição espacial do teor em titânio (Ti) nos sedimentos superficiais amostrados ao longo da malha CAR-M, no alto sapal da Carrasqueira.	218

Figura V. 56 – Distribuição espacial do teor em rubídio (Rb) nos sedimentos superficiais amostrados ao longo da malha CAR-M, no alto sapal da Carrasqueira.	218
Figura V. 57 – Distribuição espacial do teor em zircónio (Zr) nos sedimentos superficiais amostrados ao longo da malha CAR-M, no alto sapal da Carrasqueira.	218
Figura V. 58 – Distribuição espacial do teor em cálcio (Ca) nos sedimentos superficiais amostrados ao longo da malha CAR-M, no alto sapal da Carrasqueira.	219
Figura V. 59 – Distribuição espacial do teor em estrôncio (Sr) nos sedimentos superficiais amostrados ao longo da malha CAR-M, no alto sapal da Carrasqueira.	219
Figura V. 60 – Distribuição espacial do teor em ferro (Fe) nos sedimentos superficiais amostrados ao longo da malha CAR-M, no alto sapal da Carrasqueira.	219
Figura V. 61 – Distribuição espacial do teor em manganês (Mn) nos sedimentos superficiais amostrados ao longo da malha CAR-M, no alto sapal da Carrasqueira.	219
Figura V. 62 – Distribuição espacial do teor em enxofre (S) nos sedimentos superficiais amostrados ao longo da malha CAR-M, no alto sapal da Carrasqueira.	219
Figura V. 63 – Distribuição espacial do teor em cloro (Cl) nos sedimentos superficiais amostrados ao longo da malha CAR-M, no alto sapal da Carrasqueira.	219
Figura V. 64 – Distribuição espacial do teor em bromo (Br) nos sedimentos superficiais amostrados ao longo da malha CAR-M, no alto sapal da Carrasqueira.	220
Figura V. 65 – Distribuição espacial do teor em crómio (Cr) nos sedimentos superficiais amostrados ao longo da malha CAR-M, no alto sapal da Carrasqueira.	220
Figura V. 66 – Distribuição espacial do teor em níquel (Ni) nos sedimentos superficiais amostrados ao longo da malha CAR-M, no alto sapal da Carrasqueira.	220
Figura V. 67 – Distribuição espacial do teor em cobre (Cu) nos sedimentos superficiais amostrados ao longo da malha CAR-M, no alto sapal da Carrasqueira.	220
Figura V. 68 – Distribuição espacial do teor em zinco (Zn) nos sedimentos superficiais amostrados ao longo da malha CAR-M, no alto sapal da Carrasqueira.	220
Figura V. 69 – Distribuição espacial do teor em chumbo (Pb) nos sedimentos superficiais amostrados ao longo da malha CAR-M, no alto sapal da Carrasqueira.	220
Figura V. 70 – Variação espacial do Factor de Enriquecimento (F.E.) em cobre (Cu) nos sedimentos superficiais amostrados em CAR-M, no alto sapal da Carrasqueira.	225
Figura V. 71 – Variação espacial do Factor de Enriquecimento (F.E.) em zinco (Zn) nos sedimentos superficiais, amostrados em CAR-M, no alto sapal da Carrasqueira.	225
Figura V. 72 – Classificação de material dragado dos sedimentos superficiais amostrados em CAR-M, no alto sapal da Carrasqueira, relativamente ao grau de contaminação em crómio (Cr).	225
Figura V. 73 – Classificação de material dragado dos sedimentos superficiais amostrados em CAR-M, no alto sapal da Carrasqueira, relativamente ao grau de contaminação em níquel (Ni).	225
Figura V. 74 – Classificação de material dragado dos sedimentos superficiais amostrados em CAR-M, no alto sapal da Carrasqueira, relativamente ao grau de contaminação em cobre (Cu).	226

Figura V. 75 – Classificação de material dragado dos sedimentos superficiais amostrados em CAR-M, no alto sapal da Carrasqueira, relativamente ao grau de contaminação em zinco (Zn).	226
Figura V. 76 – Classificação de material dragado dos sedimentos superficiais amostrados em CAR-M, no alto sapal da Carrasqueira, relativamente ao grau de contaminação em chumbo (Pb).	226
Figura V. 77 – Classificação de material dragado dos sedimentos superficiais amostrados em CAR-M, no alto sapal da Carrasqueira, relativamente a cinco metais.	226
Figura V. 78 – Exemplo de esquema de amostragem inadequado à caracterização da contaminação do sedimento (adaptado de US EPA, 1995).	229
Figura V. 79 – Esquema da localização dos pontos de amostragem na malha CAR-M para um conjunto de 9, 25, 36, 60, 61 e 121 amostras (adaptado de Usowicz & Kossowski, 2001).	231
Figura V. 80 – Distribuição do teor em Fe e em Pb ao longo da malha CAR-M, considerando um esquema de amostragem composto por 120 amostras.	233
Figura V. 81 – Média das concentrações elementares e variância multi-operador obtidas para o material certificado SRM2704.	239
Figura V. 82 - Média das concentrações elementares e variância multi-operador obtidas para o material certificado SRM1646.	240
Figura VI. 1 – Diagrama ternário A-CN-K, no qual se encontram expressos (A) os valores do Índice de Alteração Química (CIA) de algumas rochas e minerais (Jehlicka, 2009); e (B) a composição média da crosta continental superior (UCC) e de alguns tipos de rochas parentais ígneas (óxidos maiores em proporções molares), com a representação da tendência de meteorização calculada para a crosta continental superior (UCC) à qual as tendências de meteorização de litologias similares (diferente proveniência) devem ser idealmente paralelas. Porém, a selecção granulométrica pode exercer um efeito na composição química dos sedimentos e consequentemente nos valores de CIA (f – granulometria fina; g – granulometria grosseira) (adaptado de Bahlburg & Dobrzinski, 2011). Nota: As duas figuras apresentam diferentes escalas e só representam parcialmente o diagrama A-CN-K.	254
Figura VI. 2 – (A) Diagrama ternário representativo da proporção dos teores em silício (Si), alumínio (Al) e cálcio (Ca) dos sedimentos intermareais do estuário do Tejo e do Sado e da Crusta Continental Superior (UCC). (B) Variação do teor em cálcio (Ca) em função da razão Si/Al dos sedimentos intermareais do estuário do Tejo e do Sado e da Crusta Continental Superior (UCC).	256
Figura VI. 3 – A a E) Variação do rácio Si/Al, do teor em alumínio (Al), do rácio $\Sigma TR_{leves}/\Sigma TR_{pesadas}$, do somatório do teor em terras raras leves (ΣTR_{leves}) e do somatório do teor em terras raras pesadas ($\Sigma TR_{pesadas}$) em função do somatório do teor em terras raras (ΣTR) dos sedimentos intermareais do estuário do Tejo e do Sado, comparativamente à Crusta Continental Superior (UCC). F) Variação da anomalia em európio (Eu^*/Eu) em função da anomalia em cério (Ce^*/Ce) dos sedimentos intermareais do estuário do Tejo e do Sado.	259
Figura VI. 4 - Padrão de distribuição dos teores em terras raras, normalizados relativamente à Crusta Continental Superior (UCC) dos sedimentos intermareais do estuário do Tejo e do Sado.	260
Figura VI. 5 – A a B) Variação dos rácios Si/Al e Sm/Nd em função da assinatura isotópica em neodímio (ϵNd); e C a F) variação do rácio Si/Al, do teor em alumínio (Al), e dos rácios Ca/Sr e Rb/Sr em função da assinatura isotópica em estrôncio ($^{87}Sr/^{86}Sr$) dos sedimentos intermareais (amostra total) do estuário do Tejo e do Sado.	263

Figura VI. 6 – A a B) Variação dos rácios Si/Al e Sm/Nd em função da assinatura isotópica em neodímio (ϵNd); e C a F) variação do rácio Si/Al, do teor em alumínio (Al), e dos rácios Ca/Sr e Rb/Sr em função da assinatura isotópica em estrôncio ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) da fracção minerogénica dos sedimentos intermareais do estuário do Tejo e do Sado.	264
Figura VI. 7 – Assinatura isotópica em Sr ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) e Nd (ϵNd) dos sedimentos de ambientes intermareais dos estuários do Tejo e do Sado relativamente ao manto e à crosta terrestre (adaptado de www.geo.cornell.edu/geology/classes/Geo656/656notes03/656%2003Lecture16.pdf).	267
Figura VI. 8 – Assinatura isotópica em Sr ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) e Nd (ϵNd) dos sedimentos intermareais do Tejo e do Sado comparativamente a sedimentos marinhos actuais (dados presentes em Othman <i>et al.</i> , 1989), ao sedimento em suspensão de rios e respectivo valor médio mundial (equivalente à crosta continental exposta à erosão) (dados presentes em Goldstein & Jacobsen, 1988) (adaptado de www.geo.cornell.edu/geology/classes/Geo656/656notes03/656%2003Lecture20.pdf).	267
Figura VI. 9 – Diagrama ternário com a representação do Índice de Alteração Química (CIA) dos sedimentos de ambientes intermareais do estuário do Tejo e do Sado, da Crosta Continental Superior (UCC) e do sedimento transportado em suspensão em rios da Europa Ocidental (valor médio).	269
Figura VI. 10 – Variação do teor em alumínio (Al) em função do teor em silício (Si) dos sedimentos de ambientes intermareais do estuário do Tejo e do Sado, comparativamente à Crosta Continental Superior (UCC). ...	270
Figura VI. 11 – Variação do Índice de Alteração Química (CIA) em função do teor em silício (Si) dos sedimentos de ambientes intermareais do estuário do Tejo e do Sado, comparativamente à Crosta Continental Superior (UCC).	270
Figura VI. 12 – Variação da fracção grosseira ($> 63 \mu\text{m}$) em sedimentos superficiais (amostra total e fracção minerogénica) recolhidos ao longo do domínio intermareal do estuário do Tejo e do Sado em diferentes estações do ano.....	271
Figura VI. 13 – Variação da assinatura isotópica em Nd (ϵNd) em sedimentos superficiais (amostra total e fracção minerogénica) recolhidos ao longo do domínio intermareal do estuário do Tejo e do Sado em diferentes estações do ano.	273
Figura VI. 14 – Variação da assinatura isotópica em Sr ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) em sedimentos superficiais (amostra total e fracção minerogénica) recolhidos ao longo do domínio intermareal do estuário do Tejo e do Sado em diferentes estações do ano.	275
Figura VI. 15 – Variação do teor em cálcio (Ca) em sedimentos superficiais (amostra total e fracção minerogénica) recolhidos ao longo do domínio intermareal do estuário do Tejo e do Sado em diferentes estações do ano.	275
Figura VI. 16 – Variação do teor em estrôncio (Sr) em sedimentos superficiais (amostra total e fracção minerogénica) recolhidos ao longo do domínio intermareal do estuário do Tejo e do Sado em diferentes estações do ano.	276
Figura VI. 17 – Padrão de distribuição dos teores em terras raras, normalizados relativamente à Crosta Continental Superior (UCC) dos sedimentos superficiais intermareais do estuário do Tejo e do Sado colonizados por <i>Scrobicularia plana</i> (SH) e <i>Spartina maritima</i> (ROS-T e FAR-S).	281
Figura VI. 18 – Factores de Bioacumulação (FB) de metais alcalinos e alcalino-terrosos nos tecidos de <i>Scrobicularia plana</i>	284
Figura VI. 19 – Factores de Bioacumulação (FB) de elementos de transição nos tecidos de <i>Scrobicularia plana</i>	284

Figura VI. 20 – Factores de Bioacumulação (FB) de elementos de litófilos e siderófilos nos tecidos de <i>Scrobicularia plana</i>	285
Figura VI. 21 – Factores de Bioacumulação (FB) de elementos calcófilos e siderófilos nos tecidos de <i>Scrobicularia plana</i>	286
Figura VI. 22 – Factores de Bioacumulação (FB) de elementos de terras raras (TR) nos tecidos de <i>Scrobicularia plana</i>	287
Figura VI. 23 – Factores de Bioacumulação (FB) de metais alcalinos e alcalino-terrosos nos tecidos de espécimes de <i>Spartina maritima</i> do (A) estuário do Tejo e do (B) estuário do Sado.	292
Figura VI. 24 – Factores de Bioacumulação (FB) de elementos de transição e do As nos tecidos de espécimes de <i>Spartina maritima</i> do (A) estuário do Tejo e do (B) estuário do Sado.	292
Figura VI. 25 – Factores de Bioacumulação (FB) de elementos litófilos e siderófilos nos tecidos de espécimes de <i>Spartina maritima</i> do (A) estuário do Tejo e do (B) estuário do Sado.	293
Figura VI. 26 – Factores de Bioacumulação (FB) de elementos calcófilos e siderófilos nos tecidos de espécimes de <i>Spartina maritima</i> do (A) estuário do Tejo e do (B) estuário do Sado.	293
Figura VI. 27 – Factores de Bioacumulação (FB) de elementos de terras raras (TR) nos tecidos de espécimes de <i>Spartina maritima</i> do (A) estuário do Tejo e do (B) estuário do Sado.	295
Figura VI. 28 – Variação do rácio $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ e do teor em cálcio (Ca) e estrôncio (Sr) nos tecidos de espécimes de <i>Scrobicularia plana</i> do raso de maré distal do Sítio das Hortas (estuário do Tejo).	301
Figura VI. 29 – Variação do rácio $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ e do teor em cálcio (Ca) e estrôncio (Sr) nos tecidos de espécimes de <i>Spartina maritima</i> do estuário do Tejo e do Sado.	301
Figura VI. 30 – Variação da assinatura isotópica em Sr ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) em função do rácio Ca/Sr nos tecidos de espécimes de <i>Scrobicularia plana</i> e <i>Spartina maritima</i> de ambientes intermareais dos estuários do Tejo e Sado, do respectivo sedimento substrato, da Crusta Continental Superior (UCC) e da água marinha.	303
Figura VI. 31 – Variação do teor em estrôncio (Sr) em função do teor em cálcio (Ca) nos tecidos de espécimes de <i>Scrobicularia plana</i> e <i>Spartina maritima</i> de ambientes intermareais dos estuários do Tejo e Sado, do respectivo sedimento substrato, da Crusta Continental Superior (UCC) e da água marinha (ver legenda na figura VI. 30).	303
Figura VI. 32 – Variação do rácio Sr/Ba teor em função do rácio Na/K nos tecidos de espécimes de <i>Scrobicularia plana</i> e <i>Spartina maritima</i> de ambientes intermareais dos estuários do Tejo e Sado, do respectivo sedimento substrato, da Crusta Continental Superior (UCC) e da água marinha (ver legenda na Figura VI. 30).	303
Figura VI. 33 – Variação do teor em rubídio (Rb) em função do teor em potássio (K) nos tecidos de espécimes de <i>Scrobicularia plana</i> e <i>Spartina maritima</i> de ambientes intermareais dos estuários do Tejo e Sado, do respectivo sedimento substrato, da Crusta Continental Superior (UCC) e da água marinha (ver legenda na Figura VI. 30).	303

Índice de Tabelas

Tabela II. 1 – Identificação e características das zonas homogêneas definidas para o estuário do Sado (adaptado de Ferreira <i>et al.</i> , 2003).	15
Tabela III. 1 – Amostragem de sedimentos superficiais ao longo de perfis estabelecidos no domínio intermareal do estuário do Sado.	41
Tabela III. 2 – Materiais de Referência Certificados utilizados na análise elementar de amostras geológicas por EDXRF no actual Centro de Ciências e Tecnologias Nucleares, Campus Tecnológico e Nuclear do Instituto Superior Técnico – Universidade de Lisboa.	46
Tabela III. 3 – Amostras geológicas (sedimentos superficiais de ambientes intermareais) submetidos a análise elementar e isotópica.	48
Tabela III. 4 – Materiais de Referência Certificados utilizados na análise elementar de amostras geológicas por diferentes técnicas analíticas no ActLabs (Canadá).	48
Tabela IV. 1 – Classificação do grau de enriquecimento (adaptado de Sutherland (2000) e Zhang & Liu (2002)).	60
Tabela IV. 2 – Concentração de alguns elementos químicos em diferentes materiais de referência (* considerando que todo o Fe se encontra sob a forma de FeO).	62
Tabela IV. 3 – Índices de geoacumulação (Igeo) de acordo com Muller (1969 in Stoffers <i>et al.</i> , 1986).	63
Tabela IV. 4 – Classificação de materiais dragados de acordo com o grau de contaminação (DC-DR 141, 1995/21).	66
Tabela IV. 5 – Classes de qualidade dos materiais dragados (DC-DR 141, 1995/21).	66
Tabela IV. 6 – Classificação de material dragado de acordo com o PIN, apresentada em Caeiro <i>et al.</i> (2005).	66
Tabela IV. 7 – Classificação para material dragado de acordo com o PIN para o conjunto de metais A (Cu, Zn e Pb) e B (Cr, Ni, Cu, Zn e Pb).	67
Tabela IV. 8 – Teores S-normalizados de manganês (Mn), ferro (Fe), crómio (Cr), níquel (Ni), cobre (Cu), zinco (Zn) e chumbo (Pb) na coluna sedimentar ALC-S, na secção de topo (0 – 78,5 cm) e de base (78,5 – 270 cm) (*72 cm relativamente ao Mn).	79
Tabela IV. 9 – Teores médios de Mn, Fe, Ni, Cu e Zn para os 19 cm da coluna sedimentar ALC-S e teores médios anuais dos mesmos metais para a coluna sedimentar RSC (a Oliveira <i>et al.</i> , 1999; n.d. – não indicado).	89
Tabela IV. 10 – Limites altimétricos dos ambientes intermareais (de acordo com Davis & Fitzgerald, 2004), que se desenvolvem ao longo do estuário inferior do Sado.	89
Tabela IV. 11 – Intervalo de variação dos parâmetros sedimentológicos e de alguns metais de interesse ambiental nos sedimentos das colunas sedimentares MC3, CAR2, FAR4 (estuário Inferior) e ALC-S (estuário superior) (* dados referentes aos 119 cm superficiais).	90
Tabela IV. 12 – Valores de biomassa subterrânea de diversas plantas halófitas em diferentes ambientes intermareais (a - valores inferidos a partir da observação de gráficos).	94

Tabela IV. 13 – Taxas de sedimentação médias, estabelecidas com recurso ao isótopo ^{137}Cs , ao longo do estuário inferior do Sado.	106
Tabela IV. 14 – Valores de fundo geoquímico determinados para a coluna sedimentar ALC-S, através de dois métodos estatísticos (*valor-limiar, coincidente com o limite superior do intervalo de valor de fundo geoquímico).	118
Tabela IV. 15 – Valores de fundo geoquímico determinados para a coluna sedimentar ALC-S, através de dois métodos estatísticos (* valor-limiar, coincidente com o limite superior do intervalo de valores de fundo geoquímico; a, b e c intervalo de concentrações resultante da remoção da primeira, segunda e terceira população de valores anómalos, respectivamente).	121
Tabela IV. 16 – Intervalo de concentrações (e mediana) e dos teores de Cr, Ni, Cu, Zn e Pb nas amostras da coluna sedimentar ALC-S da secção considerada como representativa do valor de fundo geoquímico.	122
Tabela IV. 17 – Valores de fundo geoquímico (e mediana) para as principais áreas intermareais do estuário inferior do Sado.	123
Tabela IV. 18 – Valores de fundo geoquímico para o Estuário do Sado (os valores entre parenteses correspondem à mediana da concentrações de cada metal no conjunto de amostras consideradas como representativas de condições pré-industriais).	127
Tabela IV. 19 – Valores de referência de metais na bacia hidrográfica do Sado, e concentrações desses metais em minérios de pirite da Faixa Piritosa Ibérica (a Quevauviller <i>et al.</i> (1989); b após Carvalho <i>et al.</i> (1971) in Quevauviller <i>et al.</i> (1989)).	128
Tabela IV. 20 – Composição elementar de solos na área mineira de Aljustrel - (1) área circundante à Mina de Algares e (2) bancos da ribeira de Água Forte (Alvarenga <i>et al.</i> , 2004).	128
Tabela IV. 21 – Valor dos Factores de Enriquecimento (F.E.), dos Índices de Geoacumulação (Igeo), do Índice de Carga Poluente (PLI) e do Índice do Grau de Contaminação de Material Dragado (PIN) para avaliação do grau de contaminação dos sedimentos da coluna sedimentar ALC-S, representativa do Sapal de Alcácer do Sal (estuário superior).	140
Tabela IV. 22 – Factores de enriquecimento (F.E.) dos sedimentos que constituem a coluna sedimentar FAR4, representativa do Sapal do Faralhão (estuário inferior).	141
Tabela IV. 23 – Factores de enriquecimento (F.E.) dos sedimentos que constituem a coluna sedimentar CAR2, representativa do Sapal da Carrasqueira (estuário inferior).	141
Tabela IV. 24 – Factores de enriquecimento (F.E.) dos sedimentos que constituem a coluna sedimentar MC3, representativa do Sapal da Malha da Costa (estuário inferior).	141
Tabela IV. 25 – Valores do Índice de Geoacumulação (Igeo) e do Índice de Carga Poluente (PLI) ao longo da coluna sedimentar FAR4, representativa do Sapal do Faralhão (estuário inferior) (valor de fundo geoquímico – mediana).	142
Tabela IV. 26 – Valores do Índice de Geoacumulação (Igeo) e do Índice de Carga Poluente (PLI) ao longo da coluna sedimentar CAR2, representativa do Sapal da Carrasqueira (estuário inferior) (valor de fundo geoquímico – mediana).	142
Tabela IV. 27 – Valores do Índice de Geoacumulação (Igeo) e do Índice de Carga Poluente (PLI) ao longo da coluna sedimentar MC3, representativo do Sapal da Malha da Costa (estuário inferior) (valor de fundo geoquímico – mediana).	142

Tabela IV. 28 – Valores do Índice de Geoacumulação (Igeo) e do Índice de Carga Poluente (PLI) ao longo da coluna sedimentar FAR4, representativa do Sapal do Faralhão (est. inf.) (v. f. geoq. – valor limiar).	143
Tabela IV. 29 – Valores do Índice de Geoacumulação (Igeo) e do Índice de Carga Poluente (PLI) ao longo da coluna sedimentar CAR2, representativa do Sapal da Carrasqueira (est. inferior) (valor de fundo geoquímico – valor limiar).	143
Tabela IV. 30 – Valores do Índice de Geoacumulação (Igeo) e do Índice de Carga Poluente (PLI) ao longo da coluna sedimentar MC3, representativo do Sapal da Malha da Costa (est. inferior) (v. f. geoq. – valor limiar).	143
Tabela IV. 31 – Grau de contaminação dos sedimentos da coluna sedimentar ALC-S, representativa do Sapal de Alcácer do Sal (estuário superior), de acordo com a legislação portuguesa para material dragado (DC-DR 141, 1995/21) e respectivo valor do Índice do Grau de Contaminação de Material Dragado (PIN).	144
Tabela IV. 32 – Grau de contaminação dos sedimentos que constituem a coluna sedimentar FAR4, representativa do Sapal do Faralhão (estuário inferior), de acordo com a legislação portuguesa para material dragado (DC-DR 141, 1995/21) e o respectivo valor de Índice do Grau de Contaminação de Material Dragado (PIN).	145
Tabela IV. 33 – Grau de contaminação dos sedimentos que constituem a coluna sedimentar CAR2, representativa do Sapal da Carrasqueira (estuário inferior), de acordo com a legislação portuguesa para material dragado (DC-DR 141, 1995/21) e o respectivo valor do Índice do Grau de Contaminação de Material Dragado (PIN).	146
Tabela IV. 34 – Grau de contaminação dos sedimentos que constituem a coluna sedimentar MC3, representativo do Sapal Malha da Costa (estuário inferior), de acordo com a legislação portuguesa para material dragado (DC-DR 141, 1995/21) e o respectivo valor de Índice do Grau de Contaminação de Material Dragado (PIN).	147
Tabela V. 1 – Parâmetros sedimentológicos e geoquímicos analisados nos sedimentos superficiais recolhidos ao longo do domínio intermareal do Sapal de Alcácer do Sal (perfil ALC-S) no Outono de 2005 (n.d. – não determinado).	173
Tabela V. 2 – Parâmetros sedimentológicos e geoquímicos analisados nos sedimentos superficiais recolhidos ao longo do domínio intermareal do Sapal de Alcácer do Sal (perfil ALC-S) na Primavera de 2006 (n.d. – não determinado).	174
Tabela V. 3 – Parâmetros sedimentológicos e geoquímicos analisados nos sedimentos superficiais recolhidos ao longo do domínio intermareal do Sapal do Faralhão (perfil FAR-S) no Outono de 2005 (n.d. – não determinado; *valor dentro da incerteza do método).	176
Tabela V. 4 – Parâmetros sedimentológicos e geoquímicos analisados nos sedimentos superficiais recolhidos ao longo do domínio intermareal do Sapal do Faralhão (perfil FAR-S) na Primavera de 2006 (n.d. – não determinado; *valor dentro da incerteza do método).	176
Tabela V. 5 – Parâmetros sedimentológicos e geoquímicos analisados nos sedimentos superficiais recolhidos ao longo do domínio intermareal do Sapal da Carrasqueira (perfil CAR-S) no Outono de 2005 (n.d. – não determinado).	182
Tabela V. 6 – Parâmetros sedimentológicos e geoquímicos analisados nos sedimentos superficiais recolhidos ao longo do domínio intermareal do Sapal da Carrasqueira (perfil CAR-S) na Primavera de 2006 (n.d. – não determinado; *valor dentro da incerteza do método).	182

Tabela V. 7 – Parâmetros sedimentológicos e geoquímicos analisados nos sedimentos superficiais recolhidos ao longo do domínio intermareal do Sapal da Malha da Costa (perfil TRO-S) no Outono de 2005 (n.d. – não determinado, *valor dentro da incerteza do método).	184
Tabela V. 8 – Parâmetros sedimentológicos e geoquímicos analisados nos sedimentos superficiais recolhidos ao longo do domínio intermareal do Sapal da Malha da Costa (perfil TRO-S) na Primavera de 2006 (n.d. – não determinado).	184
Tabela V. 9 – Concentrações de metais nos sedimentos superficiais do estuário do Sado.	204
Tabela V. 10 – Factores de Enriquecimento (F.E.) em crómio (Cr), níquel (Ni), cobre (Cu), zinco (Zn) e chumbo (Pb), estabelecidos com recurso ao valor de fundo geoquímico e ao average shale, dos sedimentos superficiais do Sapal de Alcácer do Sal (estuário superior).	213
Tabela V. 11 – Factores de Enriquecimento (F.E.) em crómio (Cr), níquel (Ni), cobre (Cu), zinco (Zn) e chumbo (Pb), estabelecidos com recurso ao valor de fundo geoquímico e ao average shale, dos sedimentos superficiais do Sapal do Faralhão (estuário inferior).	213
Tabela V. 12 – Factores de Enriquecimento (F.E.) em crómio (Cr), níquel (Ni), cobre (Cu), zinco (Zn) e chumbo (Pb), estabelecidos com recurso ao valor de fundo geoquímico e ao average shale, dos sedimentos superficiais do Sapal da Carrasqueira (estuário inferior).	214
Tabela V. 13 – Factores de Enriquecimento (F.E.) em crómio (Cr), níquel (Ni), cobre (Cu), zinco (Zn) e chumbo (Pb), estabelecidos com recurso ao valor de fundo geoquímico e ao average shale, dos sedimentos superficiais do Sapal da Malha da Costa (estuário inferior).	214
Tabela V. 14 – Parâmetros sedimentológicos e geoquímicos analisados nos sedimentos amostrados ao longo da malha CAR-M, no alto sapal da Carrasqueira.	221
Tabela V. 15 – Factores de Enriquecimento (F.E.) e grau de contaminação, de acordo com a legislação portuguesa para material dragado (DC-DR 141, 1995/21), dos sedimentos superficiais amostrados ao longo da malha CAR-M, no alto sapal da Carrasqueira.	227
Tabela V. 16 – Medidas de tendência central – média (x), mediana (Md) e moda (Mo) da distribuição dos parâmetros sedimentológicos e geoquímicos dos sedimentos do alto sapal da Carrasqueira, considerando seis esquemas de amostragem ao longo de CAR-M.	234
Tabela V. 17 – Coeficiente de Variação (CV) da distribuição dos parâmetros sedimentológicos e geoquímicos dos sedimentos do alto sapal da Carrasqueira, considerando seis esquemas de amostragem ao longo de CAR-M.	235
Tabela V. 18 – Medidas de forma – assimetria (As) e curtose (As), da distribuição dos parâmetros sedimentológicos e geoquímicos dos sedimentos do alto sapal da Carrasqueira, considerando seis esquemas de amostragem ao longo de CAR-M (*excluindo a amostra E0).	235
Tabela V. 19 – Variabilidade espacial à escala métrica do alto sapal da Carrasqueira, comparativamente a ambientes deposicionais do NSW da Austrália (a Birch <i>et al.</i> , 2001).	239
Tabela V. 20 – Avaliação da normalidade da distribuição de 21 parâmetros sedimentológicos e geoquímicos relativamente a diferentes esquemas de amostragem em CAR-M com recurso ao teste de Shapiro-Wilk, considerando um intervalo de significância de 95% e um nível de significância de 0,05.	242

Tabela V. 21 – Avaliação da variação de 21 parâmetros sedimentológicos e geoquímicos ao longo das principais direcções ortogonais de CAR-M, relativamente a diferentes esquemas de amostragem, com recurso ao teste não paramétrico de Kruskal-Wallis, considerando um intervalo de significância de 95% e um nível de significância de 0,05.	242
Tabela V. 22 – Avaliação da variação de 18 parâmetros geoquímicos, após normalização com o Al e a MO, ao longo das principais direcções ortogonais de CAR-M, relativamente ao esquema de amostragem de 120 amostras, com recurso ao teste não paramétrico de Kruskal-Wallis, para um intervalo de significância de 95% e um nível de significância de 0,05.	242
Tabela V. 23 – Concentrações elementares de metais vestigiais nos sedimentos superficiais de alto sapal do perfil CAR-S e da malha CAR-M.	242
Tabela V. 24 – Comparação das concentrações elementares de metais vestigiais, normalizados relativamente ao teor em alumínio (Al), nos sedimentos superficiais do perfil CAR-S e da malha CAR-M.	243
Tabela V. 25 – Comparação das concentrações elementares de metais vestigiais, normalizados relativamente ao teor em matéria orgânica (MO), nos sedimentos superficiais do perfil CAR-S e da malha CAR-M.	243
Tabela VI. 1 – Características sedimentológicas (textura e teor em carbonato de cálcio) dos sedimentos recolhidos no estuário do Tejo e do Sado em três campanhas de amostragem (n.d. – não detectado; ainformação cedida por R. Cardoso; bCardoso, 2008).	256
Tabela VI. 2 – Composição geoquímica elementar (Al, Si, Ca, Rb, Sr, Nd, Sm e rácios Si/Al, Ca/Sr, Rb/Sr, Nd/Sm) e isotópica ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, $^{143}\text{Nd}/^{142}\text{Nd}$ e ϵNd) dos sedimentos intermareais (amostra total) do estuário do Tejo e do Sado.	257
Tabela VI. 3 – Composição geoquímica elementar (Al, Si, Ca, Rb, Sr, Nd, Sm e rácios Si/Al, Ca/Sr, Rb/Sr, Nd/Sm) e isotópica ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, $^{143}\text{Nd}/^{142}\text{Nd}$ e ϵNd) da fracção minerogénica dos sedimentos intermareais do estuário do Tejo e do Sado.	257
Tabela VI. 4 – Concentrações elementares em Terras Raras (TR) dos sedimentos intermareais do estuário do Tejo e do Sado e da Crusta Continental Superior (UCC).	258
Tabela VI. 5 – Concentrações elementares em Terras Raras (TR) normalizadas relativamente à Crusta Continental Superior (UCC) dos sedimentos intermareais do estuário do Tejo e do Sado (N – indicativo de valor normalizado relativamente à UCC).	258
Tabela VI. 6 – Proporções moleculares do Al_2O_3 , Na_2O , Ca_2O^* e K_2O existente na fracção minerogénica dos sedimentos de ambientes intermareais do estuário do Tejo e do Sado, e respectivo Índice de Alteração Química (CIA).	269
Tabela VI. 7 – Características sedimentológicas e geoquímicas dos sedimentos superficiais intermareais do estuário do Tejo e do Sado colonizados por <i>Scrobicularia plana</i> (SH) e <i>Spartina maritima</i> (ROS-T e FAR-S) (n.d. – não detectado).	280
Tabela VI. 8 – Síntese de valores de concentrações de metais e metalóides no estuário do Tejo (aVale <i>et al.</i> (2008), bCanário <i>et al.</i> (2007)) e no Sapal das Hortas (cFrança <i>et al.</i> (2005)).	282
Tabela VI. 9 – Síntese de valores de concentrações de metais e metalóides no estuário do Sado (aCaeiro, 2004).	283
Tabela VI. 10 – Concentração de metais na parte edível de espécimes de <i>Scrobicularia plana</i> de diferentes áreas intermareais do estuário do Tejo, e respectivo Factor de Bioacumulação (aFrança <i>et al.</i> , 2005).	291

Tabela VI. 11 – Concentrações elementares em sedimento do Sapal do Rosário colonizado por <i>Spartina marítima</i> , em tecidos da planta em questão e respectivos Factores de Bioacumulação (adaptado de Caçador <i>et al.</i> , 2009).	297
-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-----

CAPÍTULO I – Introdução geral

I.1. PROBLEMÁTICA E OBJECTIVOS

Os estuários são ambientes de transição, isto é, zonas de confluência de processos marinhos e terrestres, em permanente evolução quer natural quer devida à acção do Homem. Estas constantes modificações, associadas à complexidade dos processos estuarinos, implicam um elevado grau de dificuldade no estudo destes sistemas.

Constituem um recurso natural muito importante e um dos ecossistemas mais produtivos do mundo devido à quantidade de nutrientes que aprisionam. Estas zonas de transição, que abrangem uma grande variedade de habitats, são vitais para milhares de espécies aquáticas. Devido a constituírem um ambiente protegido e com abundância de alimento, são o local ideal para a reprodução de peixe e marisco, o que lhes concedeu o título de “maternidades do mar”.

Têm a capacidade, em conjunto com os habitats marginais, de reter grandes volumes de água, actuando como amortecedor entre o continente e o oceano, absorvendo inundações fluviais e dissipando *storm surges* (sobreelevação do nível médio do mar de origem meteorológica), e protegendo as áreas costeiras, habitats interiores e comunidades humanas destes fenómenos. As plantas destes ecossistemas têm um papel fundamental na prevenção da erosão, promovendo a estabilização da linha de costa. Os habitats estuarinos, tais como os sapais e os mangais, actuam como filtros e vão removendo da água contaminantes como herbicidas, pesticidas e metais vestigiais, sedimentos e nutrientes em excesso provenientes da bacia de drenagem e das suas margens, impedindo que estes cheguem aos oceanos (US EPA, 2006).

Em termos históricos, desde os tempos mais remotos, são locais eleitos para a fixação das populações, por fornecerem uma fonte de alimento e uma rota de transporte. Têm sido o foco de um elevado crescimento urbanístico, e actualmente, 22 das 32 maiores cidades mundiais localizam-se junto a estuários (Ross, 1995 *in* oceanservice.noaa.gov/education/kits/estuaries). A maioria das actividades humanas está concentrada perto dos estuários devido ao seu valor comercial, recreativo e paisagístico. Algumas das actividades comerciais e recreativas praticadas são o turismo, pesca, transporte, aquacultura, entre outras.

Do ponto de vista ambiental, encontram-se entre os sistemas aquáticos mais afectados do planeta, e os problemas que neles ocorrem resultam principalmente da modificação da sua geometria e da degradação da qualidade do meio. As modificações da geometria de um estuário devem-se, por exemplo, à prática frequente de dragagens para assegurar a navegabilidade, ao aterro das margens para fins de

agricultura, salicultura, aquacultura e urbanísticos, à construção de barragens que retêm os sedimentos e promovem a erosão a jusante, e à desflorestação que conduz ao aumento da carga sedimentar. A degradação da qualidade está associada à entrada de contaminantes, com especial destaque para os ditos metais pesados que são substâncias particularmente reactivas. Estes tendem a ser rapidamente absorvidos e/ou adsorvidos nos sedimentos finos e acumulados nos fundos estuarinos (Kennish, 1996) onde resistem à degradação e podem persistir essencialmente inalterados durante anos o que implica que seja importante monitorizar as suas concentrações absolutas (Hamelink *et al.*, 1992). As concentrações de metais pesados nos sedimentos do fundo estuarino são superiores às das águas suprajacentes em três a cinco ordens de grandeza (Bryan & Langston, 1992; Kennish, 1998). Consequentemente, os organismos bentónicos estão entre os mais vulneráveis aos efeitos nefastos destes contaminantes, e deve ter-se em consideração a biodisponibilidade destes elementos aquando de estudos de monitorização do impacto no biota. A maior parte da carga de metais vestigiais existentes nos estuários provém do fluxo fluvial, descargas de efluentes e deposição atmosférica. Outras fontes importantes são a combustão de combustíveis fósseis e os resíduos de operações de mineração, fundição e refinação.

Em resultado do acelerado crescimento populacional, da rápida industrialização e uso crescente dos recursos estuarinos, tem-se verificado uma diminuição da qualidade ambiental e a crescente dificuldade na gestão dos recursos disponíveis devido à dualidade uso-preservação dos mesmos; ao funcionarem como armadilhas sedimentares, os problemas ambientais mais importantes com que os estuários se debatem actualmente dizem respeito à contaminação/poluição e ao assoreamento, em resposta a factores globais como as alterações climáticas e subida do nível do mar e a factores regionais como o uso do solo e o desenvolvimento urbano-industrial. Se em relação ao segundo os trabalhos existentes são em número diminuto, destacando-se a título de exemplo Morales (1997), Freire (1999), Psuty & Moreira (2000), Andrade *et al.* (2006), Ferreira *et al.* (2008), Brito (2009), Sampath *et al.* (2011), Rilo *et al.* (2013) e Silva (2013), já em relação ao primeiro a consciencialização deste problema levou, em Portugal e nos últimos anos, à produção de legislação vária (*e.g.* Lei nº 58/2005, Decretos-Lei nº 74/90, 236/98, 226-A/2007 e 127/2013 e Portarias nº 429/99 e 1450/2007), mas já há muitas décadas que a comunidade científica se dedica à investigação da contaminação por metais vestigiais em alguns estuários e grandes lagunas, com destaque para o estuário do Tejo e do Sado e para a laguna de Aveiro e Ria Formosa que são, desde 1981, no âmbito do projecto Vigilância da Qualidade do Meio Marinho do Instituto Hidrográfico da Marinha, alvo de monitorização periódica de elementos e compostos considerados poluentes. Citam-se, a título de exemplo, os trabalhos em estuários de Quevauviller *et al.* (1989), Cortesão & Vale (1995), Caçador *et al.* (1996), Araújo *et al.* (1998), Pimentel & Costa (1998), Vale *et al.* (1998a, b), Valério *et al.* (1998), Freitas *et al.* (1999), Caçador *et al.* (2000); Caeiro *et al.* (2005), Canário *et al.* (2005), Moreira *et al.* (2005), Moreno *et al.* (2005), Sousa (2006), Ferreira (2007), Reboreda & Caçador (2007a, b), (Cardoso, 2008), Freitas *et al.* (2008), Vale *et al.* (2008), Reis *et al.*

(2009), Caçador & Duarte (2011), Valença *et al.* (2012) e Mil-Homens *et al.* (2013, 2014). Porém, os estuários de menor dimensão como o do Lima e do Mira, somente têm sido alvo de estudos pontuais (*e.g.* Cardoso, 2008; Moreno *et al.*, 2005).

Nos trabalhos existentes, é rara a abordagem à coluna sedimentar depositada nos últimos 1000 anos, cuja caracterização é fundamental para o estabelecimento das condições pristinas e de padrões locais e regionais característicos da bacia hidrográfica, para comparação com a situação actual. Também, a aplicação de radionuclídeos naturais e artificiais tem sido escassa. Estas metodologias foram aplicadas com sucesso a ambientes lagunares, no âmbito do projecto de I&D “Factores forçadores globais *versus* locais e evolução pós tardiglacial de estuários e lagunas do SW português” (POCTI/PDCTM/P/MAR/15231/99), e permitiram não só cartografar a distribuição dos elementos geoquímicos nos sedimentos actuais mas também estabelecer o início da contaminação antrópica, o grau de contaminação e as taxas de sedimentação em ambientes lagunares do litoral SW português (Freitas *et al.*, 2003; Cruces *et al.*, 2004; Ramos *et al.*, 2005; Cruces *et al.*, 2006; Moreira, 2006). É importante o alargamento desta abordagem do ponto de vista espacial, aplicando-a a sistemas estuarinos da fachada ocidental, pouco conhecidos do ponto de vista geoambiental no que respeita ao seu comportamento evolutivo no último milhar de anos. Este conhecimento é fundamental para compreender o estado presente destas áreas de transição e a sua relação com o ambiente fluvial e marinho, e para estabelecer o modo como se processou a sua evolução ao longo dos tempos. Ao alargar este estudo a diversos estuários portugueses obtém-se um panorama geral nacional relativamente às características estuarinas e evolução destes ambientes.

Desejando que a presente dissertação seja, tal como o título indica, um contributo da sedimentologia e da geoquímica na caracterização de ambientes estuarinos do litoral ocidental português, mas com enfoque nas áreas intermareais dos estuários, pretende-se dar resposta a diversas questões que advém da problemática associada a este tipo de ambiente de transição. O tipo de sedimentação que ocorre nas principais áreas intermareais é idêntica ao longo estuário? Qual a origem dos sedimentos e quais os factores que podem influenciar as características sedimentológicas e geoquímicas do material que se deposita nestas áreas menos energéticas do sistema estuarino? Sendo o hidrodinamismo dos ambientes estuarinos em parte afectado pelo aporte fluvial, que em diversos estuários portugueses apresenta uma forte sazonalidade, essas mesmas características sedimentológicas e geoquímicas variam em função da estação do ano? De que modo o biota que vive intrinsecamente associado aos sedimentos expressa as características geoquímicas dos mesmos? O facto de as principais cidades portuguesa, às quais estão associadas diversas actividades antrópicas, se desenvolverem nas imediações de estuários leva a indagar se os sedimentos dessas áreas intermareais se encontram contaminados relativamente a elementos vestigiais potencialmente nocivos para os seres vivos. Em caso afirmativo, qual o grau da contaminação? Estas questões conduzem impreterivelmente a outras questões – Quais os valores

pristinos desses elementos vestigiais? Quando é que se iniciou a contaminação do sistema estuarino por elementos vestigiais? Quais as fontes de elementos vestigiais para o sistema estuarino? A resposta a estas perguntas implica o estudo da sedimentação nas áreas intermareais estuarinas à micro- e mesoescala temporal, através do estudo de sedimentos superficiais e de colunas sedimentares ≤ 2 m, recorrendo-se à aplicação de várias técnicas de análise sedimentológica e geoquímica (elementar e isotópica), e constituem os objectivos da presente dissertação.

I.2. ORGANIZAÇÃO DA DISSERTAÇÃO

A presente dissertação encontra-se organizada em sete capítulos, constituídos por uma introdução, quando aplicável, um número variável de subcapítulos e o conjunto de referências bibliográficas.

No *Capítulo 1* introduz-se a problemática central da dissertação e os principais objetivos; e apresenta-se a estrutura do documento.

O *Capítulo 2* remete para a caracterização das áreas em estudo – o estuário do Tejo e do Sado, mas com maior enfoque para o último, uma vez que o estuário do Tejo é somente abordado num capítulo.

No *Capítulo 3* as metodologias de amostragem e de análise laboratorial são apresentadas em função do tipo de amostra (geológica/biológica) e do tipo de abordagem temporal (micro- e mesoescala temporal).

O *Capítulo 4* centra-se no estudo à mesoescala temporal dos ambientes intermareais do estuário do Sado, através do estudo sedimentológico e geoquímico de uma sondagem curta efectuada no estuário superior e a reinterpretação de dados sedimentológicos e geoquímicos de três sondagens curtas amostradas ao longo do estuário inferior. Nos diversos subcapítulos que o constituem surge (1) a caracterização da sedimentação secular nas principais áreas de sapal, (2) a identificação do início da influência antrópica em cada uma dessas áreas, (3) os valores de fundo geoquímico locais e/ou regionais para metais vestigiais e a (4) a avaliação o grau de contaminação em metais vestigiais dos sedimentos acumulados em cada uma das colunas sedimentares analisadas.

O estudo à microescala temporal dos ambientes intermareais do estuário do Sado é introduzido no *Capítulo 5*. Nos subcapítulos relativos ao estudo de sedimentos superficiais recolhidos em perfis estabelecidos ao longo do domínio intermareal (ambientes de raso de maré, baixo e alto sapal), apresenta-se: (1) a caracterização sedimentológica e geoquímica dos sedimentos superficiais das principais áreas intermareais, (2) considerações sobre a sazonalidade e variabilidade espacial dos parâmetros sedimentológicos e geoquímicos desses mesmos sedimentos, (3) a situação de referência relativamente à presença de metais vestigiais e respectivo grau de contaminação. Nos subcapítulos associados ao estudo de sedimentos superficiais recolhidos ao longo de uma malha regular estabelecida numa área de 100 m² no alto sapal da Carrasqueira, a caracterização sedimentológica e geoquímica dos

sedimentos permitiu definir a variabilidade espacial à escala métrica dos parâmetros analisados, e adicionalmente o grau de contaminação dessa área em termos de metais vestigiais.

No *Capítulo 6* a análise geoquímica elementar e isotópica fornece pistas sobre a (1) origem/rocha-parental de sedimentos do ambiente de raso de maré, baixo e alto sapal do estuário do Tejo e do Sado; e (2) a relação do biota (*Scrobicularia plana* e *Spartina maritima*) que coloniza estes ambientes e o meio envolvente (sedimento/água).

O *Capítulo 7* corresponde às considerações finais, estabelecendo-se uma interligação entre as diferentes temáticas debatidas ao longo da dissertação e eventuais trabalhos futuros.

I.3. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS E ELECTRÓNICAS

- Andrade, C.; Pires, H. O.; Silva, P.; Taborda, R. & Freitas, M. C. (2006). Zonas Costeiras. In: F. D. Santos & P. Miranda (Eds.), *Alterações climáticas em Portugal: Cenários, impactos e medidas de adaptação - Projecto SIAM II*. Gradiva, 423–437.
- Araújo, F.; Pinheiro, T.; Alves, L. C.; Valério, P.; Gaspar, F. & Alves, J. (1998). Elemental composition in sediments and water in the Trancão river basin. A preliminary study. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 136-138, 1005–1012.
- Brito, P. (2009). *Impactos da elevação do nível médio do mar em ambientes costeiros: O caso do estuário do Sado*. Dissertação de Doutoramento, Universidade de Lisboa.
- Bryan, G. W. & Langston, W. J. (1992). Bioavailability, accumulation and effects of heavy metals in sediments with special reference to United Kingdom estuaries: a review. *Environmental Pollution*, 76(2), 89–131.
- Caçador, I. & Duarte, B. (2011). Salt marshes: an interesting ecosystem to study phytoremediation. In: I. A. Golubev (Ed.), *Handbook of Phytoremediation*. Nova Science Publishers, 723–736.
- Caçador, I.; Vale, C. & Catarino, F. (1996). Accumulation of Zn, Pb, Cu, Cr and Ni in Sediments Between Roots of the Tagus Estuary Salt Marshes, Portugal. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 42, 393–403.
- Caçador, I.; Vale, C. & Catarino, F. (2000). Seasonal variation of Zn, Pb, Cu and Cd concentrations in the root-sediment system of *Spartina maritima* and *Halimione portulacoides* from Tagus estuary salt marshes. *Marine Environmental Research*, 49(3), 279–290.
- Caeiro, S.; Costa, M. H.; Ramos, T. B.; Fernandes, F.; Silveira, N.; Coimbra, A.; Medeiros, G. & Painho, M. (2005). Assessing heavy metal contamination in Sado Estuary sediment: An index analysis approach. *Ecological Indicators*, 5(2), 151–169.
- Canário, J.; Vale, C. & Caetano, M. (2005). Distribution of monomethylmercury and mercury in surface sediments of the Tagus Estuary (Portugal). *Marine Pollution Bulletin*, 50, 1142–1145.
- Cardoso, R. B. S. M. (2008). *Estudo geoquímico e sedimentológico de ambientes estuarinos do litoral português: Lima, Tejo e Mira*. Dissertação de Mestrado, Universidade de Lisboa, 181p.
- Cortesão, C. & Vale, C. (1995). Metals in sediments of the Sado Estuary, Portugal. *Marine Pollution Bulletin*, 30(1), 34–37.
- Cruces, A.; Araújo, M. F.; Freitas, M. C.; Piedade, M. & Andrade, C. (2004). Contributo da geoquímica na definição da origem dos sedimentos lagunares. *Livro de resumos do 1º Seminário sobre sistemas lagunares costeiros*, 11.

- Cruces, A.; Freitas, M. C.; Andrade, C.; Munhá, J.; Tassinari, C.; Vale, C. & Jouanneau, J. M. (2006). The importance of geochemistry in multidisciplinary studies of lagoonal environments at different time scales: The case of Santo André Lagoon (SW Portugal). *Journal of Coastal Research*, (SI 39), 1716–1722.
- Decreto-Lei nº 74/90 de 7 de Março. *Diário da República nº 55/1990 - I Série*. Ministério do Planeamento e da Administração do Território.
- Decreto-Lei nº 236/98 de 1 de Agosto. *Diário da República nº 176/1998 - I Série-A*. Ministério do Ambiente.
- Decreto-Lei nº 226-A/2007 de 31 de Maio. *Diário da República nº 105/2007 - I Série*. Ministério do Ambiente, do Ordenamento do Território e do Desenvolvimento Regional.
- Decreto Lei nº 127/2013 de 30 de Agosto. *Diário da República nº 167/2013 - I Série*. Ministério da Agricultura, do Mar, do Ambiente e do Ordenamento do Território.
- Ferreira, O.; Dias, J. A. & Taborda, R. (2008). Implications of sea-level rise for Continental Portugal. *Journal of Coastal Research*, 24(2), 317–324.
- Ferreira, R. M. C. (2007). *Caracterização geoambiental do Sítio da Carrasqueira (Estuário do Sado)*. Dissertação de Mestrado, Universidade de Lisboa, 276p.
- Freire, P. (1999). *Evolução morfo-sedimentar de margens estuarinas (Estuário do Tejo, Portugal)*. Dissertação de Doutoramento, Universidade de Lisboa, 320p.
- Freitas, M. C.; Andrade, C.; Cruces, A.; Munhá, J.; Sousa, M. J.; Moreira, S.; Jouanneau, J. M. & Martins, L. (2008). Anthropogenic influence in the Sado estuary (Portugal): A geochemical approach. *Journal of Iberian Geology*, 34(2), 271–286.
- Freitas, M. C.; Andrade, C.; Moreno, J. C.; Munhá, J. M. & Cachão, M. (1999). The sedimentary record of recent (last 500 years) environmental changes in the Seixal Bay marsh, Tagus estuary, Portugal. *Geologie En Mijnbouw*, 77(3), 283–293.
- Freitas, M. C.; Andrade, C.; Rocha, F.; Tassinari, C.; Munhá, J. M.; Cruces, A.; Vidinha, J. & Silva, C. M. (2003). Lateglacial and Holocene environmental changes in Portuguese coastal lagoons 1: The sedimentological and geochemical records of the Santo André coastal area. *Holocene*, 13(3), 433–446.
- Hamelink, J.; Landrum, P. F.; Bergman, H. & Benson, W. H. (1992). *Bioavailability: Physical, Chemical, and Biological Interactions*. CRC Press, 256p.
- Kennish, M. J. (1996). *Practical Handbook of Estuarine and Marine Pollution*. CRC Press, 544p.
- Kennish, M. J. (1998). Trace Metal-Sediment Dynamics in Estuaries: Pollution Assessment. In: G. W. Ware (Ed.), *Reviews of environmental contamination and toxicology*. Springer, 69–110.
- Lei nº 58/2005 de 29 de Dezembro. *Diário da República nº 249/2005 - I Série-A*. Assembleia da República.
- Mil-Homens, M.; Costa, A. M.; Fonseca, S.; Trancoso, M. A.; Lopes, C.; Serrano, R. & Sousa, R. (2013). Natural heavy metal and metalloid concentrations in sediments of the Minho River estuary (Portugal): Baseline values for environmental studies. *Environmental Monitoring and Assessment*, 185(7), 5937–5950.
- Mil-Homens, M.; Vale, C.; Raimundo, J.; Pereira, P.; Brito, P. & Caetano, M. (2014). Major factors influencing the elemental composition of surface estuarine sediments: the case of 15 estuaries in Portugal. *Marine Pollution Bulletin*, 84(1-2), 135–46.
- Morales, J. A. (1997). Evolution and facies architecture of the mesotidal Guadiana River delta (S.W. Spain-Portugal). *Marine Geology*, 138(1-2), 127–148.
- Moreira, S. C. C. (2006). *Assinatura geoquímica de sedimentos estuarinos e lagunares do SW alentejano – Lagoa de Santo André*. Relatório da disciplina de Estágio do CEPGA, Departamento de Geologia, Faculdade de Ciências, Universidade de Lisboa, 140p.

- Moreira, S.; Escarduça, T. & Pacheco, T. (2005). *Caracterização geoambiental do Sapal da Malha da Costa*. Relatório da disciplina de Projecto da Licenciatura em Geologia Aplicada e do Ambiente, Departamento de Geologia, Faculdade de Ciências, Universidade de Lisboa, 101p.
- Moreno, F.; Araújo, M. F.; Moreno, J.; Fatela, F. & Drago, T. (2005). Caracterização geoquímica de sedimentos superficiais do estuário do rio Lima e do sapal de Caminha (NW de Portugal) – estimativa do potencial de stress biológico. *Livro de resumos da XIV Semana de Geoquímica - VIII Congresso de Geoquímica dos Países de Língua Portuguesa*, 675–678.
- Pimentel, C. & Costa, M. H. (1998). Contaminação por metais pesados em salinas do Estuário do Sado. *Livro de Resumos do 1º Simpósio Interdisciplinar sobre Processos Estuarinos*, 168–170.
- Portaria nº 429/99 de 15 de Junho. *Diário da República nº 137/1999 - I Série-B*. Ministérios da Economia, da Saúde e do Ambiente.
- Portaria nº 1450/2007 de 12 de Novembro. *Diário da República nº 217/2007 - I Série*. Ministério do Ambiente, do Ordenamento do Território e do Desenvolvimento Regional.
- Psuty, N. P. & Moreira, M. E. S. A. (2000). Holocene sedimentation and sea level rise in the Sado Estuary, Portugal. *Journal of Coastal*, 16(1), 125–138.
- Quevauviller, P.; Lavigne, R. & Cortez, L. (1989). Impact of industrial and mine drainage wastes on the heavy metal distribution in the drainage basin and estuary of the Sado River (Portugal). *Environmental Pollution*, 59(4), 267–286.
- Ramos, R.; Freitas, M. C.; Andrade, C.; Araújo, M. F. & Jouanneau, J. M. (2005). The last 200 years of sedimentation in Santo André Lagoon (SW Portuguese coast) – results from sedimentological and geochemical proxies. *Proceedings - Coastal Hope 2005*, 106–109.
- Reboreda, R. & Caçador, I. (2007a). Copper, zinc and lead speciation in salt marsh sediments colonised by *Halimione portulacoides* and *Spartina maritima*. *Chemosphere*, 69, 1655–1661.
- Reboreda, R. & Caçador, I. (2007b). Halophyte vegetation influences in salt marsh retention capacity for heavy metals. *Environmental Pollution*, 146, 147–154.
- Reis, P. A.; Antunes, J. C. & Almeida, C. M. R. (2009). Metal levels in sediments from the Minho estuary salt marsh: A metal clean area? *Environmental Monitoring and Assessment*, 159(1-4), 191–205.
- Rilo, A.; Freire, P.; Guerreiro, M.; Fortunato, A. B. & Taborda, R. (2013). Estuarine margins vulnerability to floods for different sea level rise and human occupation scenarios. *Journal of Coastal Research*, (SI 65), 820–825.
- Sampath, D. M. R.; Boski, T.; Silva, P. L. & Martins, F. A. (2011). Morphological evolution of the Guadiana estuary and intertidal zone in response to projected sea-level rise and sediment supply scenarios. *Journal of Quaternary Science*, 26(2), 156–170.
- Silva, T. A. A. S. (2013). *Sedimentologia e morfodinâmica de sapais do estuário do Tejo em cenários de alteração climática*. Dissertação de Mestrado, Universidade de Lisboa, 117p.
- Sousa, M. J. F. (2006). *Contribuição para a caracterização geoambiental dos sapais do Estuário do Sado - Aplicação experimental no ensino da geologia*. Dissertação de Mestrado, Universidade Nova de Lisboa, 309p.
- US EPA (2006). *Volunteer estuary monitoring - A methods manual*. United States Environmental Protection Agency
- Vale, C.; Canário, J.; Caetano, M.; Lavrado, J. & Brito, P. (2008). Estimation of the anthropogenic fraction of elements in surface sediments of the Tagus Estuary (Portugal). *Marine Pollution Bulletin*, 56, 1353–1376.
- Vale, C.; Ferreira, A.; Micaelo, C.; Caetano, M.; Pereira, E.; Madureira, M. & Ramalhosa, E. (1998a). Mobility of contaminants in relation to dredging operations in a mesotidal estuary (Tagus Estuary, Portugal). *Water Science and Technology*, 37(6-7), 25–31.

Vale, C.; Gil, O.; Cortesão, C. & Caetano, M. (1998b). Interactions pollution-aquaculture: l'exemple de l'estuarie du Sado, Portugal. *In*: J. Hussenot & V. Buchet (Eds.), *Marais maritimes et aquaculture: Activité durable pour la préservation et exploitation des zones humides littorales*. Ifremer, 70–76.

Valença, M.; Gama, A.; Palma, A. & Oliveira, C. (2012). Metais em sedimentos - 25 anos de monitorização nos estuários do Tejo e Sado e nas rias de Aveiro e Formosa (1985 – 2009). *Actas das 2.as Jornadas de Engenharia Hidrográfica*, 245–248.

Valério, P.; Araújo, M. F.; Pinheiro, T. & Alves, L. C. (1998). Estudo da contaminação por metais pesados na bacia hidrográfica do rio Trancão. *1º Simpósio Interdisciplinar de Processos Estuarinos*, 186.

oceanservice.noaa.gov/education/kits/estuaries

CAPÍTULO II – Caracterização da Área de Estudo

II.1. ESTUÁRIOS EM ESTUDO

O estuário do Sado é o principal objecto de estudo desta dissertação; porém, para a construção do Capítulo IV, analisaram-se amostras do estuário do Tejo, devido à sua importância no contexto nacional e ibérico, e por as respectivas bacias hidrográficas serem contíguas (Figura II. 1). Seguidamente efectua-se a caracterização de ambos os estuários, que se localizam na costa ocidental portuguesa, mas com maior enfoque para o primeiro estuário.

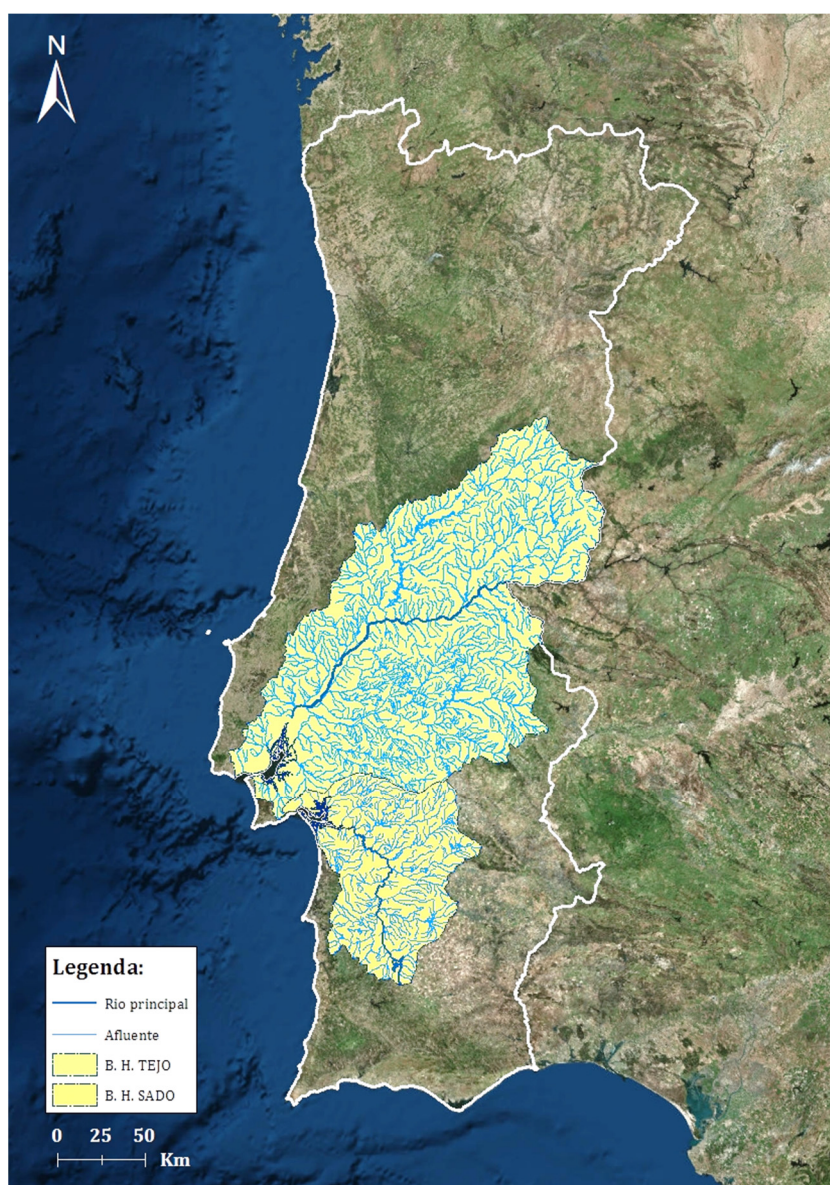


Figura II. 1 – Localização das bacias hidrográficas do Tejo e do Sado em Portugal Continental (imagem de base disponibilizada pelo serviço *Imagery* do software ArcGIS).

II.1.A. ESTUÁRIO DO SADO

O Sado é um rio que corre em toda a sua extensão (180 km) em território português. Nasce na Serra da Vigia a 230 m de altitude, e num primeiro troço, entre a nascente até confluir com a ribeira de Odivelas possui uma direcção S-N, flectindo para NW e seguindo essa direcção até à foz. É considerado um rio de planície uma vez que 95 km do seu percurso se efectuam abaixo dos 50 m de altitude, apresentando um declive médio de 5,6% (APA, 2015).

A sua bacia hidrográfica tem uma orientação geral S-N, apresentando uma largura ligeiramente inferior ao comprimento (Figura II. 1), e é composta por 828 linhas de água que drenam uma área de 7692 km², tornando-a a maior bacia hidrográfica totalmente portuguesa. As litologias aflorantes nesta bacia hidrográfica possuem idades desde o Proterozóico até ao Holocénico e estão fortemente associadas às unidades morfoestruturais sobre as quais a bacia se desenvolve - Bacia Sedimentar do Sado (alternância de margas, areias, argilas, com algumas intercalações de calcários lacustres resistentes), e o Maciço Antigo (rochas metamórficas (xistos, micaxistos, mármore), sedimentares (xistos, calcários, grauvaques e quartzitos) e eruptivas (dioritos, gabros, pórfiros, granitos)) (SGP, 1992; Figura II. 2).

É o segundo maior estuário português, possuindo uma área submersa de aproximadamente 200 km² e de batimetria complexa (Figura II. 3); é considerado de acordo com a classificação de Pritchard (1952) como um estuário de barreira devido à existência da restinga de Tróia, estrutura arenosa enraizada junto à povoação do Carvalhal que se estende segundo uma direcção geral NW-SE ao longo de cerca de 25 km e com uma largura variável entre 0,5 e 1,5 km (Brito, 2009). O crescimento para NW da restinga de Tróia restringiu a embocadura do estuário a uma largura de ~2 km, compreendida entre a extremidade setentrional da restinga arenosa e a Cadeia da Arrábida.

Moreira (1995), de acordo com o limite da pluma de descarga das águas estuarinas, estabelecido com base na análise de imagens de satélite, sugere que a frente do delta submarino corresponde ao limite físico jusante do estuário do Sado, apresentando um contorno arqueado e digitado e que coincide sensivelmente com a batimétrica dos 5 m (Figura II. 4-A). Porém, o estabelecimento de um modelo hidrodinâmico, de modo a visualizar o movimento das massas de água, conjuntamente com simulações de salinidade e de deslocamento de traçadores lagrangeanos, coloca o limite jusante do estuário numa posição mais oriental relativamente ao limite jusante definido por Moreira (1995) (Figura II. 4-B). A água que atinge estes limites dificilmente volta a entrar no estuário (www.maretec.mohid.com). Em termos do limite montante do estuário, considerando um caudal fluvial na ordem dos 5 m³ s⁻¹ e uma onda de maré com ~3 m de amplitude em Tróia, este situa-se a cerca de 8 ou 15 km a montante de Alcácer do Sal consoante seja demarcado pela extensão da intrusão salina ou pela propagação da maré dinâmica, respectivamente (Bettencourt *et al.*, 2003).

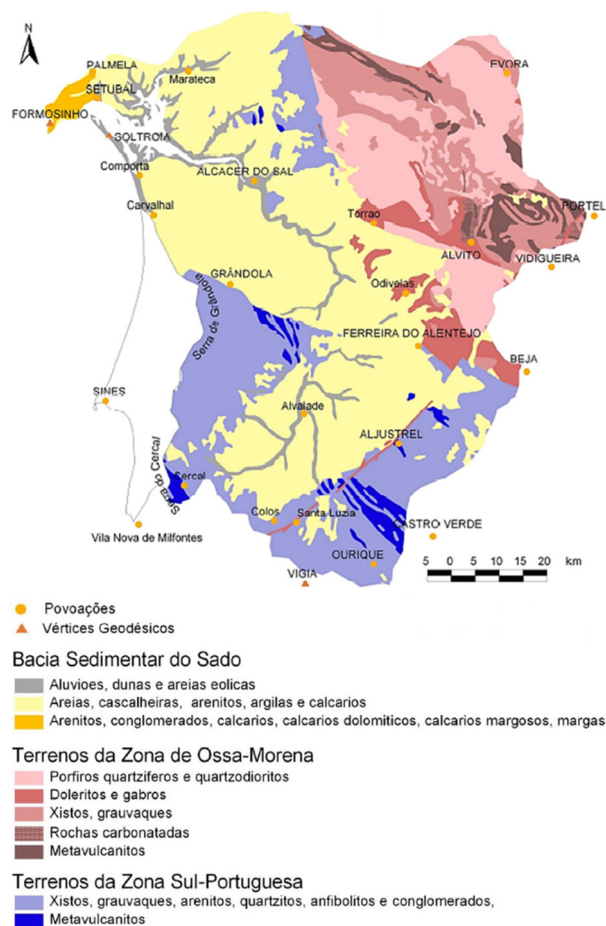


Figura II. 2 – Carta litológica simplificada da bacia hidrográfica do rio Sado (adaptado de Brito, 2009).

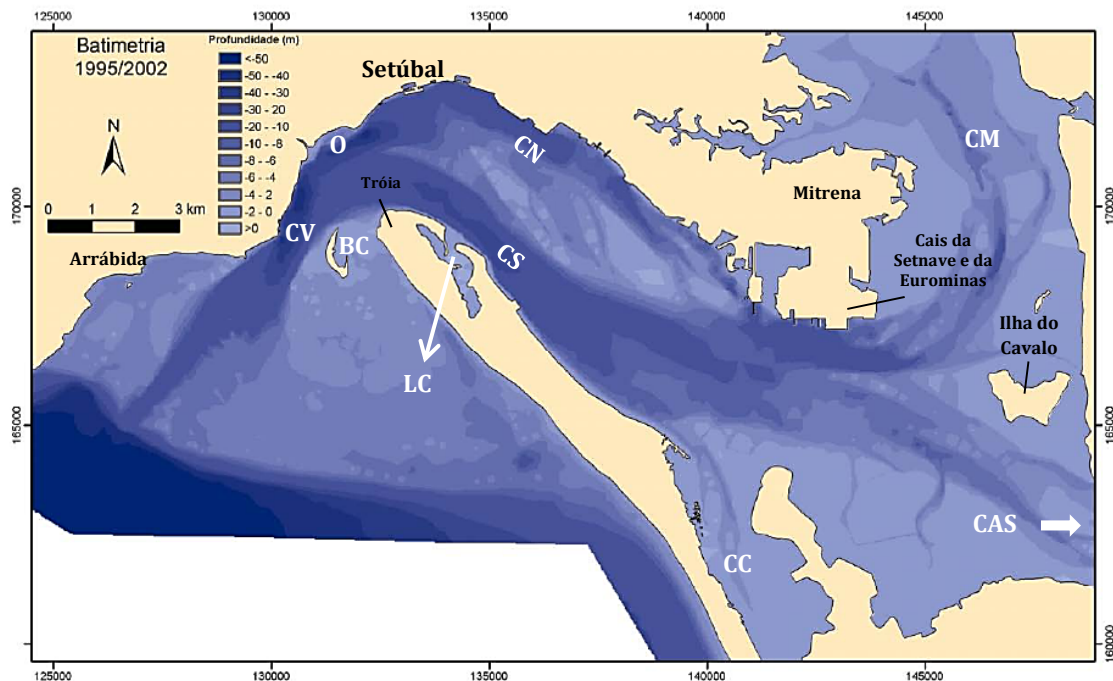


Figura II. 3 – Batimetria, toponímia e organização morfológica do estuário do Sado (adaptado de Brito, 2009).

BC – Banco do Cambalhão; CAS – Canal de Alcácer do Sal; CC – Canal da Comporta; CM – Canal da Marateca ou de Águas de Moura; CN – Canal Norte; CS – Canal Sul; CV – Canal de vazante; LC – Lagoa da Caldeira; O – Outão.

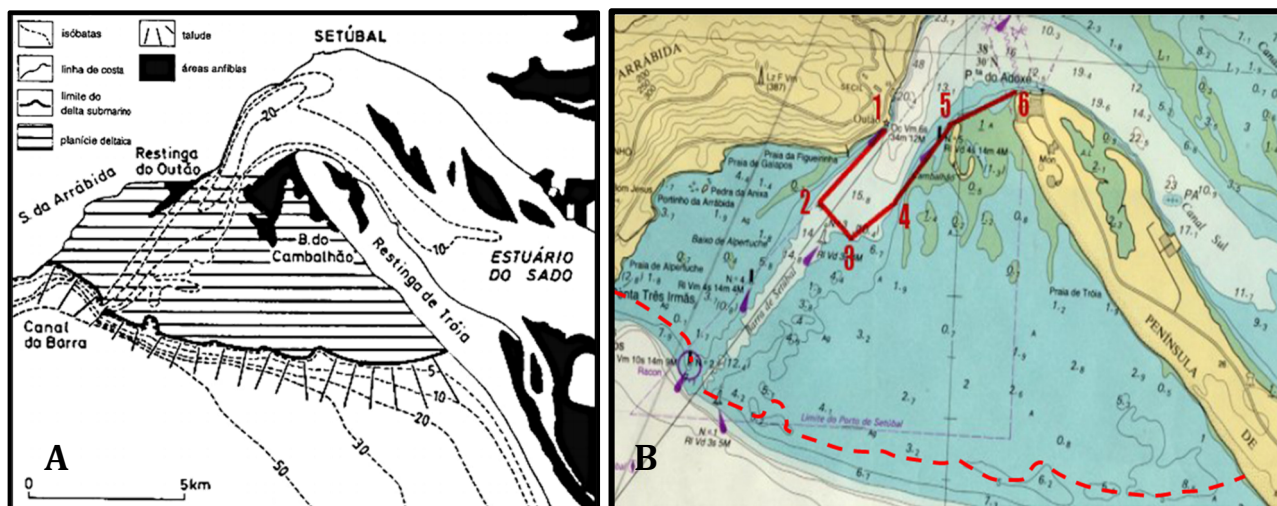


Figura II. 4 – Limite jusante do estuário do Sado. **A)** Correspondente ao limite da pluma de descarga das águas estuarinas com recurso a imagens de satélite (adaptado de Moreira, 1995); **B)** Equivalente à linha vermelha definida pelos seguintes pontos (Latitude (N); Longitude (W)): 1 - 38°29'18", 8°56'; 2 - 38°28'36", 8°56'54"; 3 - 38°28'24", 8°56'24"; 4 - 38°28'45", 8°55'48"; 5 - 38°29'24", 8°55'06" e 6 - 38°29'42", 8°54'24" (a linha vermelha a tracejado representa ao limite estabelecido por Moreira (1995)) (adaptado de www.maretec.mohid.com).

Na bibliografia existente relativa a este sistema de transição é frequente a subdivisão do estuário em domínios ou zonas/regiões, em número variável de acordo com o critério utilizado. De um modo geral, é possível diferenciar um domínio interno – equivalente ao estuário em senso estrito, e um domínio externo - área da plataforma continental ocupada pelo delta de vazante do estuário (Figura II. 5), sendo a sua divisória materializada por um linha entre o extremo norte da restinga de Tróia e zona do Outão, na margem direita do estuário, que se designa por *linha de barra* com uma extensão de 2165 m (Brito, 2009).

O domínio interno apresenta duas direcções de alongamento preferencial: NW-SE, ao longo de 37,5 km entre a embocadura e Alcácer do Sal (limite da maré salina); e NNE-SSW, entre a região de Águas de Moura e a Comporta numa extensão de 25 km. A área inundada deste domínio do estuário é de aproximadamente 150 km², com uma profundidade média de 8 m mas que pode atingir os 44 m na zona da barra (Brito, 2009). De acordo com os critérios morfológicos, individualizam-se 5 elementos neste domínio: 1) canais principais, 2) bancos arenosos, 3) zona de transição, 4) canais superiores e 5) planícies de maré (Figura II. 5) (Brito, 2009). O estuário interno na sua parte inferior encontra-se bifurcado por dois canais principais – Canal Norte e Canal Sul (Figura II. 3), com características hidrodinâmicas distintas e cuja separação se deve à existência de um corpo arenoso que se estende por aproximadamente 7,5 km numa direcção geral NW-SE e uma largura máxima de ~1,5 km que se supõe corresponder ao delta de enchente do estuário; os canais confluem na área da barra e desembocam no canal de vazante que se prolonga para o domínio externo do estuário (Brito, 2009). Este corpo arenoso

fica parcialmente emerso aquando das marés mais baixas, permitindo visualizar os baixios do Campanário, Cabra, Cabecinha, Carraca, Cabeça da Santa e Escama Ferro. A zona de transição corresponde à zona central do estuário cuja profundidade não excede os 12 m. É aqui que se estabelece a passagem dos canais principais para os canais superiores correspondentes à zona final das linha de água que desembocam no estuário – ribeira da Marateca (Canal da Marateca), rio Sado (Canal de Alcácer do Sal, separado do anterior pela ilha do Cavalo) e ribeira da Comporta (Canal da Comporta), e para as planícies de maré (Brito, 2009). As áreas classificadas como planície de maré concentram-se na zona a montante da bacia estuarina, correspondendo a áreas aplanadas poucos profundas, e que em grande parte não excedem os 3 m (Brito, 2009).

O seu domínio externo estende-se por uma área de 58 km² e atinge profundidade máxima na ordem dos -50m na sua margem Norte junto ao Outão; contudo, é essencialmente constituído por um um baixio arenoso (~43 % da área total) que se desenvolve entre as profundidades de 2 e 5 m. (Brito, 2009), correspondente ao delta submarino de vazante, cuja região apical corresponde ao Banco do Cambalhão (Figura II. 3). Este último exhibe uma forma grosseiramente triangular (Figura II. 5), com uma extensão de 6800 m numa direcção perpendicular à linha de costa e de 12000 m paralelamente à linha de costa, cujo volume total de sedimentos acumulados é da ordem dos 960×10⁶ m³. É entalhado pelo canal de vazante principal, que se desenvolve ao longo de 6 km para SW da embocadura, onde a sua profundidade é de -14 m, diminuindo progressivamente em direcção ao oceano. A profundidade do canal de vazante, especialmente no seu extremo SW, é mantida por meio de dragagens periódicas de modo a permitir o acesso de embarcações de maior calado à área interna do estuário. Deste modo, o canal de vazante separa os bancos de areia correspondentes aos baixios da Figueirinha e Apertuche, a norte, do Banco Cambalhão, a sul, frente a Tróia.

Wollast (1978 *in* Brito, 2009) que, com base em critérios de salinidade e temperatura, compartimentou o estuário do Sado em 5 zonas, desde a Zona I de água marinha até à Zona V de água doce (Figura II. 6), sendo as restantes zonas de transição. Mais recentemente, Ferreira *et al.* (2003), tendo em consideração a homogeneidade das massas de água, propôs a subdivisão do estuário em 4 zonas, que se encontram sintetizadas na figura II. 7 e tabela II.1; e no âmbito do projecto MARETEC (www.maretec.mohid.com) efectuou-se uma classificação física do estuário em zonas homogéneas, tendo por base a distribuição dos valores médios de salinidade obtidos através do modelo hidrodinâmico, conduzindo à diferenciação de três zonas diferentes – zona de água marinha (>27 ‰, equivalente ao domínio externo do estuário), zona de mistura (27 -1 ‰, corresponde ao domínio interno do estuário (excluindo o canal de Alcácer)) e zona mareal de água doce (<1 ‰, canal de Alcácer).

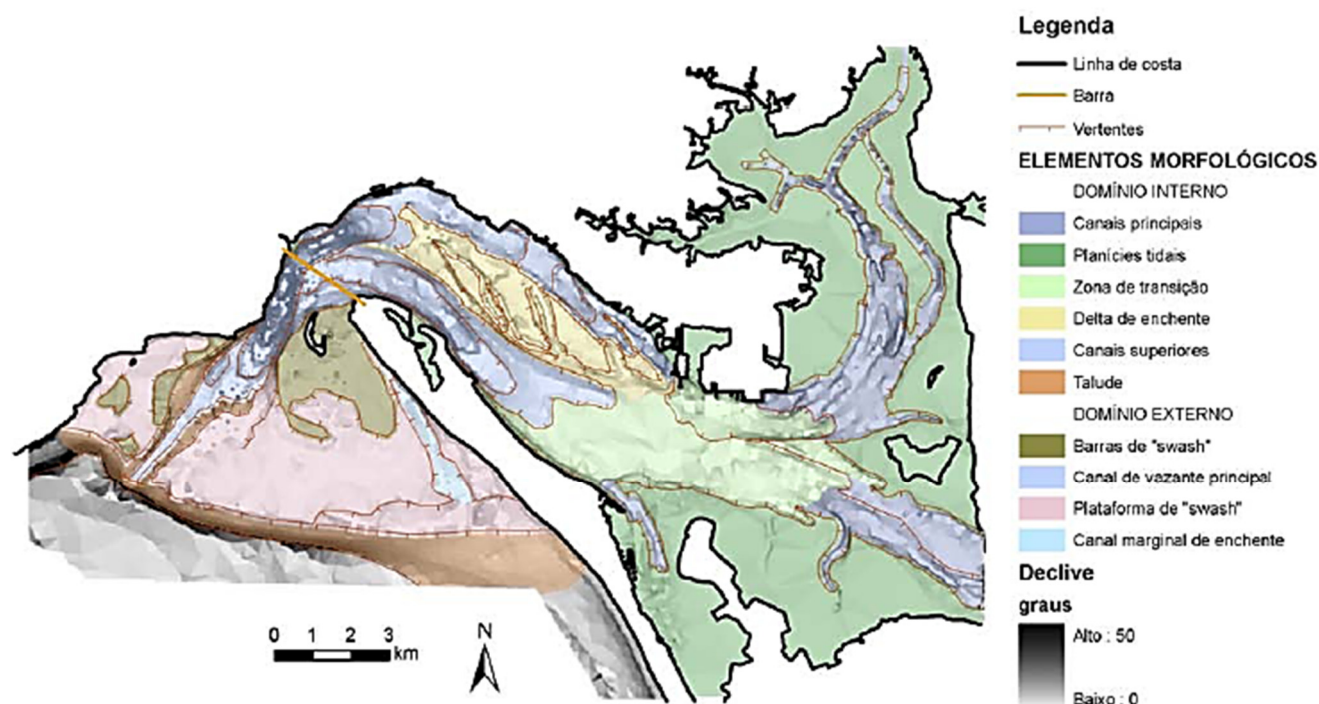


Figura II. 5 – Esboço dos principais elementos morfológicos do estuário do Sado, e delimitação do domínio externo e interno através da linha de barra (adaptado de Brito, 2009).

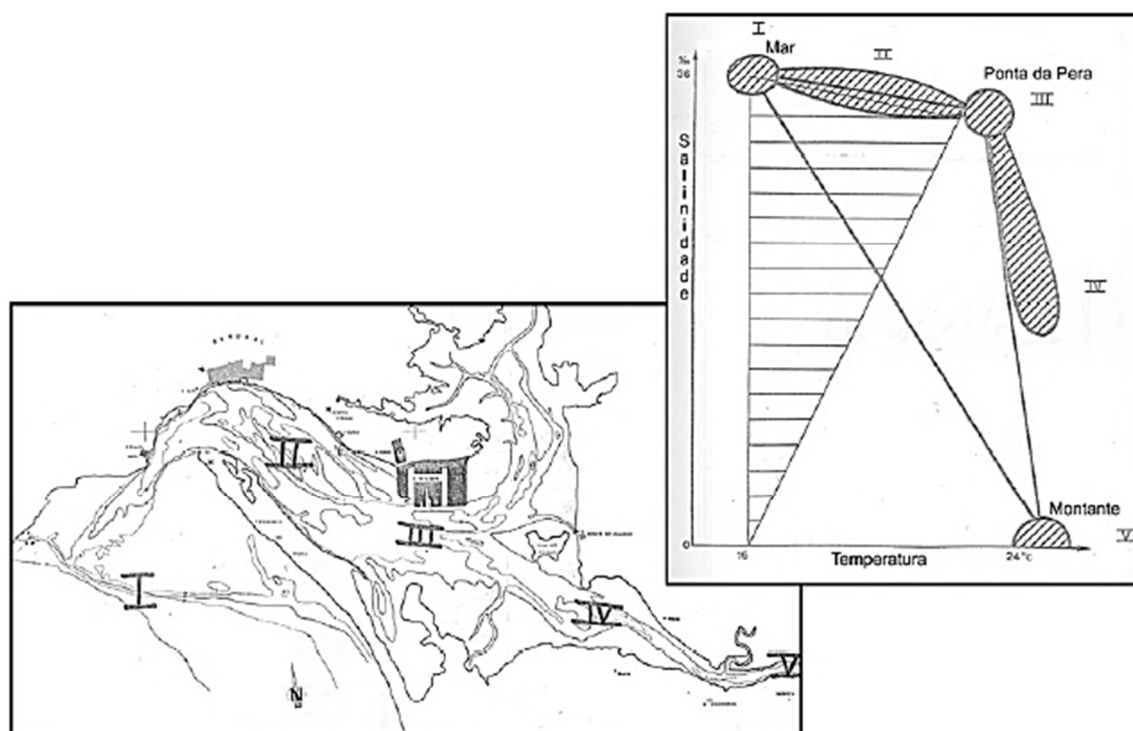


Figura II. 6 – Divisão do estuário do Sado com base na salinidade e temperatura (adaptado de Wollast, 1978 in Brito, 2009).

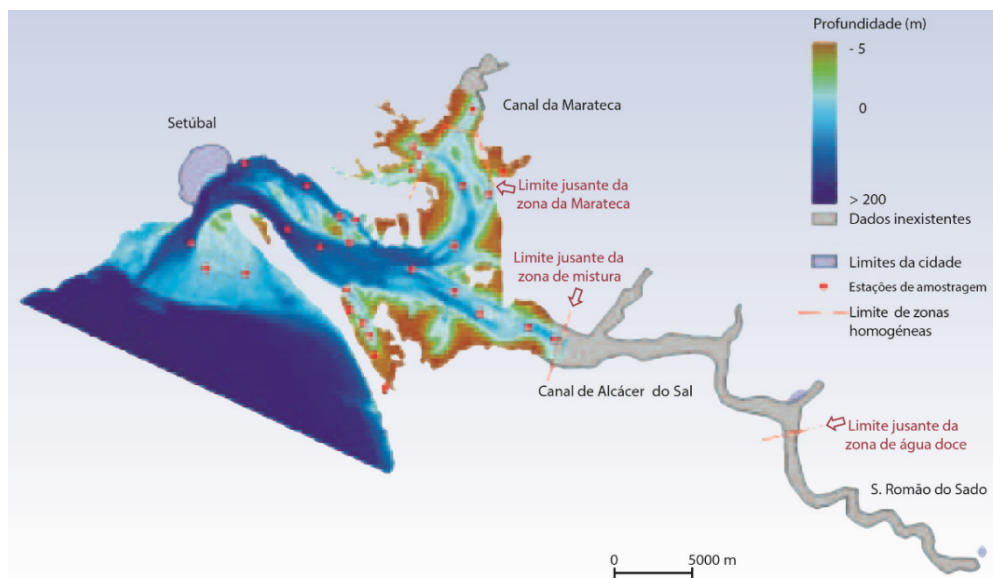


Figura II. 7 – Limite das zonas homogêneas definidas para o estuário do Sado (adaptado de Ferreira *et al.*, 2003).

Tabela II. 1 – Identificação e características das zonas homogêneas definidas para o estuário do Sado (adaptado de Ferreira *et al.*, 2003).

ZONA	SALINIDADE (‰)	SECÇÃO	ÁREA (km ²)
Água do mar	>25	Barra – Monte Novo do Sul	138,0
Zona de mistura	0,5 – 25	Monte Novo do Sul – Porto das Lezírias	13,5
Água doce (mareal)	<0,5	Porto das Lezírias – S. Romão do Sado	2,6
Marateca	Muito elevada (ocasionalmente >36)	Pequeno sistema de canal e região superior do canal da Marateca, mais o limite superior do canal da Comporta	25,6
TOTAL			179,7

Na bibliografia relativa a este estuário é comum a utilização a nomenclatura de estuário superior e inferior (ou alto e baixo estuário, respectivamente), sendo esta subdivisão efectuada com base nas características físico-químicas do hidrossoma. Devido ao reduzido caudal do rio, a influência oceânica é preponderante no estuário, sendo o escoamento estuarino essencialmente forçado pela maré e estando de um modo geral a mistura de águas limitada à zona superior do estuário. Assim, o limite entre o estuário superior e inferior ocorre ao longo de uma área de fronteiras difusas, que variam em função das condições ambientais, nomeadamente o caudal fluvial, e que se situa entre a Setenave e a ilha do Cavalo; comporta-se como zona tampão e apresenta salinidades entre 31 e 33,5 ‰ (Wollast, 1978 *in* Andrade *et al.*, 2006). A jusante da área limite, o estuário inferior é caracterizado por um forte gradiente de temperatura e um fraco gradiente de salinidade, evidenciando um carácter marinho; por sua vez no alto estuário, posicionado a montante, verifica-se a situação inversa – fraco gradiente de temperatura e forte gradiente de salinidade, em resultado de uma maior influência fluvial (Andrade *et al.*, 2006).

As marés neste estuário, como em toda a costa ocidental portuguesa, são semidiurnas e regulares; na embocadura apresentam uma amplitude de 1,3 m em águas mortas e 3,5 m em águas vivas (I.H., 2002 *in* Brito, 2009), o que permite a classificação como um estuário mesomareal. Porém, a amplitude de maré eleva-se para o interior do estuário alcançando valores de 4,14 m em preia-mar de águas vivas (PMAV) em Montalvo, ocorrendo um amortecimento significativo para montante desta localidade de modo que o PMAV médio em Alcácer do Sal é de 3,64 m, valor que continua a diminuir até ao limite da maré dinâmica a 25 km a montante desta cidade (Vale & Sundby, 1982 *in* Brito, 2009). Também, de modo crescente, ocorre para o interior do estuário um atraso na estofa de preia-mar relativamente à mesma fase no Outão, da ordem de 1 h em Montalvo e de 1 h 10 min em Alcácer do Sal. O prisma da maré viva na embocadura ascende a $3,8 \times 10^8 \text{ m}^3$, sendo cerca de metade do volume aquando da maré média (Andrade *et al.*, 2006) e correspondendo a um caudal máximo de enchente e vazante de 22000 e 28000 $\text{m}^3 \text{ s}^{-1}$ (Vicente *et al.*, 1989 *in* Brito, 2009), respectivamente.

O rio Sado, a ribeira da Marateca e a ribeira da Comporta destacam-se como os principais cursos de água que afluem directamente ao estuário através do Canal de Alcácer, Canal da Marateca e da Comporta, respectivamente. Porém, o principal aporte de água doce para o estuário é veiculado pelo rio Sado, uma vez que os caudais das ribeiras da Marateca (nulo nos meses quentes e 10 – 12 $\text{m}^3 \text{ s}^{-1}$ em períodos húmidos) e da Comporta (contribuição praticamente nula, sendo todo o caudal desviado para práticas agrícolas), são negligenciáveis (Psuty & Moreira, 2000). Todavia, o caudal do rio Sado apresenta uma elevada variabilidade sazonal e interanual, com uma forte dependência da precipitação (Figura II. 8) – comportamento torrencial, que varia entre ~3 mm (Julho e Agosto) e 93 mm (Dezembro e Janeiro) (INAG, 2001); é regulado pela existência de mais de uma dezena de barragens (Psuty & Moreira, 2000) que acarretam uma perda hidrológica de 70% da bacia hidrográfica do Sado (INAG, 2001). Na bibliografia surgem diferentes estimativas de valores médios anuais e/ou sazonais do caudal do rio Sado, consoante a série temporal a que se referem; de um modo geral, o valor médio máximo de escoamento na bacia hidrográfica é alcançado no mês de Fevereiro, três meses após a ocorrência de maior precipitação devido ao tempo de residência da água superficial na bacia (Andrade *et al.*, 2006). De acordo com Cabeçadas (1993 *in* www.maretec.mohid.com) o caudal médio anual do rio é de cerca de 40 $\text{m}^3 \text{ s}^{-1}$, apresentando forte variabilidade sazonal, com valores médios diários inferiores a 1 $\text{m}^3 \text{ s}^{-1}$ no Verão e superiores a 150 $\text{m}^3 \text{ s}^{-1}$ no Inverno.

Uma vez que a descarga fluvial é diversas ordens de grandeza inferior ao fluxo associado ao prisma de maré, o escoamento no estuário do Sado é essencialmente forçado pela maré, sendo que o vento, com uma nortada importante no Verão, só afecta a camada superficial não alterando o padrão global de circulação (Bettencourt *et al.*, 2003). O tempo de residência da água no interior do estuário é superior a um mês, o que confere a este corpo estuarino características de uma laguna (www.maretec.mohid.com), cuja coluna de água tende a ser homogénea relativamente à sua salinidade (Brito, 2009).

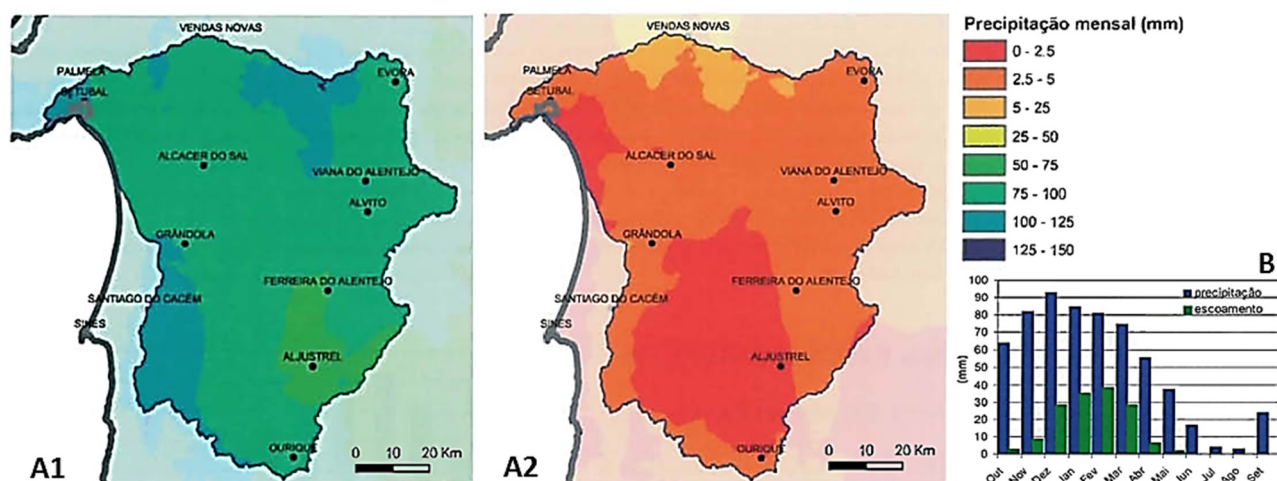


Figura II. 8 – A) Precipitação média mensal nos meses de Janeiro (A1) e Agosto (A2); e B) precipitação (mm) e escoamento ($\text{m}^3 \text{s}^{-1}$) mensais na bacia hidrográfica do Sado (adaptado de Andrade *et al.*, 2006).

Os sedimentos que constituem o fundo estuarino resultam de uma mistura de material de origem fluvial e marinha, cuja composição química é influenciada pela descarga de efluentes industriais e urbanos. Do ponto de vista textural, são essencialmente de natureza arenosa ou areno-vasosa, com conteúdo bioclástico variável, apresentando uma textura mais grosseira na zona da embocadura e no eixo dos canais principais (Figura II. 9). Os sedimentos vasosos, também com conteúdo bioclástico variável, ocorrem preferencialmente ao longo da margem Norte, estendendo-se até aos bancos intermareais e também aos fundos baixos onde desembocam os canais da Comporta e de Alcácer (Andrade *et al.*, 2006; Figura II. 9). Quanto aos sedimentos marginais, que se dispõem ao longo do domínio intermareal, têm sido fracamente caracterizados do ponto de vista textural e composicional.

Nas planícies mareais e na margem supramareal do estuário do Sado é possível individualizar os seguintes conteúdos morfossedimentares marginais (Andrade *et al.*, 2006; Figura II. 10): 1) rasos de maré; 2) raso de maré e sapal (indiferenciados); 3) sapal, correspondente essencialmente ao alto sapal uma vez que o baixo sapal se encontra ausente; 4) sapal renaturalizado; 5) praia estuarina; 6) salina/piscicultura e 7) arrozal (Figura II. 10), que reflectem um uso do solo diversificado. Os rasos de maré, sapais e praias estuarinas ocupam sensivelmente metade da área analisada, sendo que as últimas ocorrem principalmente na fachada interna da restinga de Tróia e não têm uma expressão significativa (<1 % da área). Os arrozais correspondem à classe que por si só apresenta uma maior representatividade (39 % da área), distribuindo-se ao longo de todo o estuário interno com especial incidência na região da Comporta e da Carrasqueira e no Canal de Alcácer (Figura II. 11). As salinas e as pisciculturas ocupam cerca de 11 % da área e concentram-se na margem ocidental do Canal da Marateca e ao longo do Canal de Alcácer, estando os espaços ocupados por cada uma das actividades intrinsecamente interligados uma vez que as aquaculturas de um modo geral foram implementadas em

antigas salinas, motivo pelo qual apresentam uma configuração similar ao das salinas pré-existent, embora em alguns casos tenha ocorrido a expansão das infraestruturas. Esta conversão das salinas está associada ao declínio progressivo, desde meados da década de 30 do séc. XX, do sector da salicultura, essencialmente devido a factores económicos (desvalorização do produto e aumento dos custos de produção), que se fez sentir no número de salinas activas e na quantidade de sal produzido. Consequentemente, mas com maior intensidade desde meados da década de 70, assistiu-se a um ciclo de abandono e transformação das salinas, inicialmente em arrozais e mais recentemente, nos anos finais dos anos 70, em pisciculturas (ICN, 2006; Neves, 2008). No relatório não técnico do ICN (2006) encontra-se reportado que das 125 salinas existentes no Estuário do Sado, apenas oito se encontravam em actividade total ou parcial, estando as restantes abandonadas ou reconvertidas, em diferentes estados de degradação e transformação (salinas convertidas em depósitos de entulho e lixo, em pisciculturas, entre outros). A figura II. 12 ilustra a situação actual de alguns grupos de salinas na zona de Alcácer do Sal, estando expresso o presente uso dessas antigas áreas salineiras e sendo possível observar a expansão dos arrozais e a alteração do uso das próprias salinas, sendo previsível que as suas estruturas venham a desaparecer progressivamente.

O modo como se processa a ocupação humana nas margens do estuário do Sado é fortemente assimétrico, verificando-se que os maiores aglomerados populacionais ocorrem na margem direita, em associação à cidade de Setúbal, enquanto na restante margem direita e margem esquerda ocorre uma ocupação mais esparsa em que a estrutura de povoamento assenta em aglomerados de pequenas dimensões. Na Reserva Natural do Estuário do Sado (RNES), onde foram identificados 20 lugares com um total de 10.521 habitantes, a densidade populacional em 2001 era de 43 habitantes km⁻²; porém, aproximadamente 51 % da população da RNES habitava na freguesia do Sado (Concelho de Setúbal) que apresentava uma densidade populacional de 142 habitantes km⁻², contrastando com os 9 habitantes km² existentes na freguesia da Comporta (Concelho de Alcácer do Sal). Esta assimetria tem vindo a acentuar-se uma vez que entre 1991 e 2011 se verificou um aumento populacional na primeira freguesia, tendo nos últimos 10 anos duplicado a densidade populacional (342 habitantes km⁻²), e uma tendência inversa ocorreu na freguesia da Comporta (8 habitantes km⁻²) (ICN, 2007). Também existe assimetria nas actividades económicas praticadas nas margens do estuário do Sado, com diferenças notórias entre os concelhos da Península de Setúbal e os concelhos alentejanos. O comércio e a indústria apresentam maior peso nas freguesias de Setúbal e Palmela, em oposição ao sector primário que corresponde a somente 4% da estrutura empresarial destas freguesias; porém a prática de actividades primárias tem maior expressão nas freguesias de Grândola (27 %) e Alcácer do Sal (38 %) (ICN, 2007).

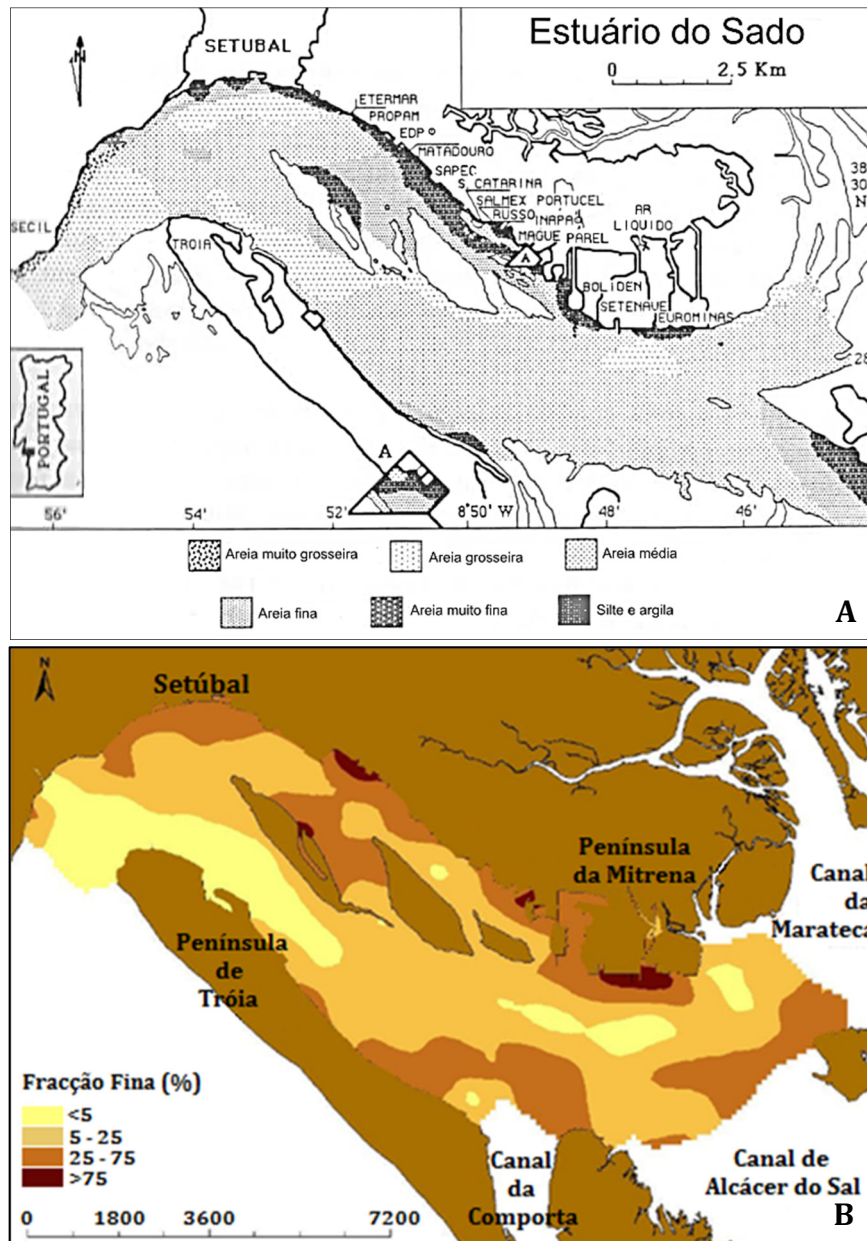


Figura II. 9 – Distribuição espacial dos sedimentos superficiais, em função da textura, na zona submareal do estuário do Sado de acordo com **A)** Rodrigues (1992 *in* Brito, 2009) e **B)** Caeiro *et al.* (2005).

Existe uma elevada pressão antrópica na margem direita do estuário que se deve ao forte desenvolvimento urbano e industrial que Setúbal tem vindo a sofrer nas últimas décadas. Em associação a esta cidade surge uma zona portuária, muito importante a nível nacional, que contribuiu para o forte desenvolvimento industrial da Península de Setúbal. No entanto, o maior destaque nas margens do Estuário do Sado vai para o Complexo Industrial da Mitrena. Na Península da Mitrena estão implantadas 71 empresas industriais, de dimensão variável, onde se destacam a LISNAVE – Estaleiros Navais, SA, a EDP – Central Termoelectrica de Setúbal e o Grupo Portucel (Caramelo *et al.*, 2011). As infraestruturas decorrentes deste desenvolvimento conduziram à artificialização intensa da margem até ao canal de Águas de Moura; por exemplo as principais instalações do porto ocupam uma extensão de cerca de 2 km

ao longo da margem direita do estuário, abrangendo uma extensa frente urbana da cidade de Setúbal, com terminais de carga, instalações terrestres e um terminal de ferries de ligação a Tróia (Sousa, 2006). Como a restinga de Tróia é um importante pólo de atracção de turistas e visitantes devido à sua riqueza paisagística e natural (ICN, 2007), diversos empreendimentos turísticos têm sido implementados nesta área desde o início da segunda metade do século XX; destaca-se o complexo turístico da Torralta, cuja construção se iniciou em 1970 e que foi o precursor de vários outros empreendimentos como o recente Troiaresort (Bastos *et al.*, 2012). Hoje em dia esta área é, em termos de número de turistas e de investimento, a principal zona turística de toda a costa alentejana e a maior fonte de pressão humana da margem esquerda do estuário.

No Estuário do Sado as pressões humanas tais como a poluição de origem industrial, urbana e agrícola, a artificialização das margens do estuário para a expansão industrial, portuária e para a conversão em aquaculturas, o desenvolvimento turístico e a exploração desregrada dos recursos (Sousa, 2006) são potenciais factores de degradação das condições estuarinas. Um problema com grande impacto neste sistema é a contaminação por metais, essencialmente em resultado do desenvolvimento do extenso aglomerado industrial na Península da Mitrena e da existência de minas (e.g.: Minas de Aljustrel, Lousal e Caveira), tanto em exploração como inactivas, na bacia hidrográfica do estuário. Desde a década de 70 que existe informação relativamente aos teores de metais pesados em vários compartimentos do estuário do Sado - sedimentos de superfície, matéria particulada em suspensão, água fluvial e estuarina, e organismos; estes dados encontram-se compilados em Bettencourt *et al.* (2003). Destaca-se a existência do programa de monitorização do Instituto Hidrográfico denominado “Vigilância da Qualidade do Meio Marinho”, no âmbito do qual, entre 1985 e 2009, se procedeu à recolha anual de sedimentos de superfície em 6 pontos de amostragem ao longo do estuário, com vista a um melhor conhecimento da contaminação do meio estuarino (Valença *et al.*, 2012). Os teores de elementos vestigiais presentes na figura II. 13 são da mesma ordem de grandeza dos obtidos por Cortesão & Vale (1995) e Caeiro *et al.* (2005) para este mesmo estuário. Trabalhos que incidiram no estudo sedimentar e geoquímico de colunas sedimentares do alto sapal da Malha da Costa, da Carrasqueira e do Faralhão indicam que os sedimentos depositados a partir do século XIX, que correspondem sensivelmente aos 30 cm superficiais, começam a demonstrar enriquecimento em Cu, Pb e Zn (Ferreira, 2007; Freitas *et al.*, 2008).

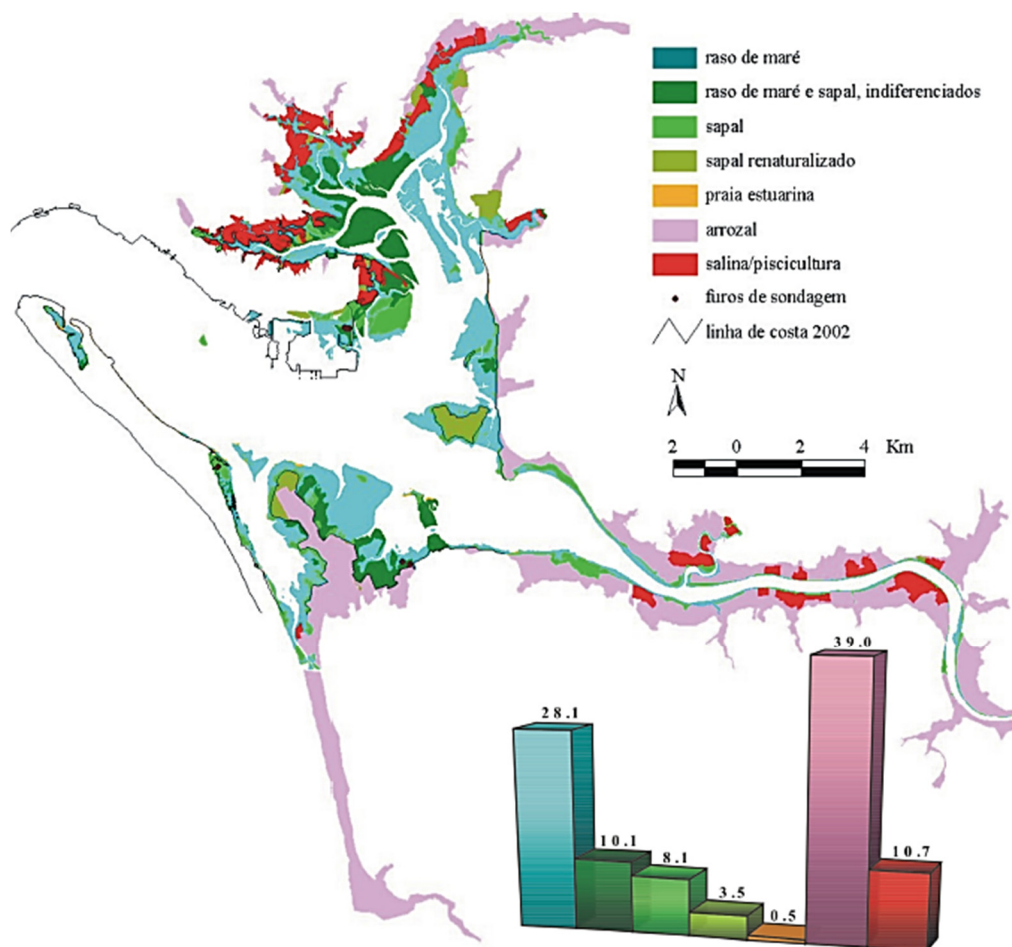


Figura II. 10 – Conteúdos morfossedimentares existentes ao longo das margens do estuário do Sado - distribuição espacial e frequências (adaptado de Andrade *et al.*, 2006).

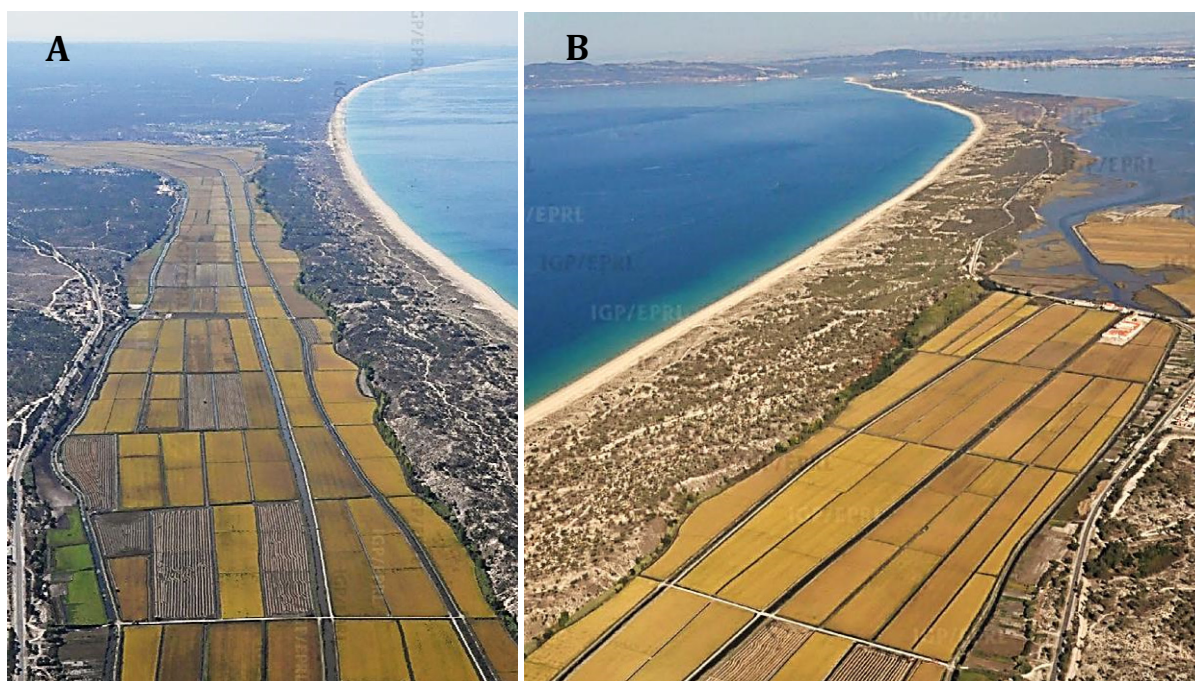


Figura II. 11 – Arrozais no Canal da Comporta (fotografias aéreas de 29 de Setembro de 2009 – www.siarl.pt). **A)** Vista para Sul. **B)** Vista para Norte.

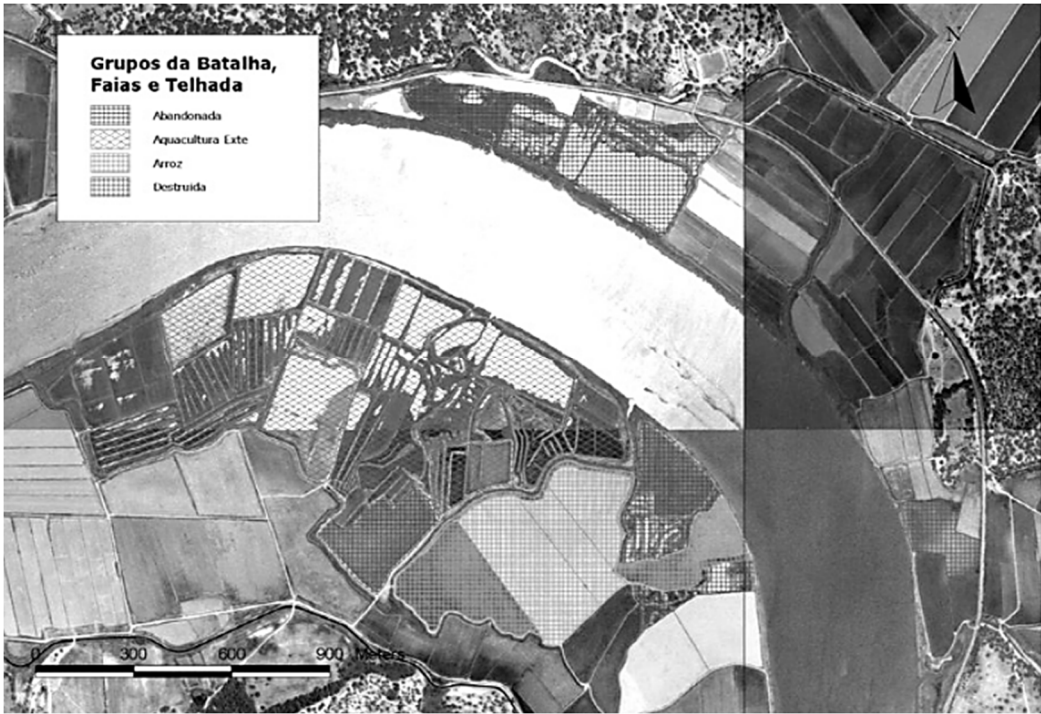


Figura II. 12 – Uso actual do espaço ocupado por salinas dos Grupos da Batalha, Faiais e Telhada (Alcácer do Sal) (Neves, 2008).

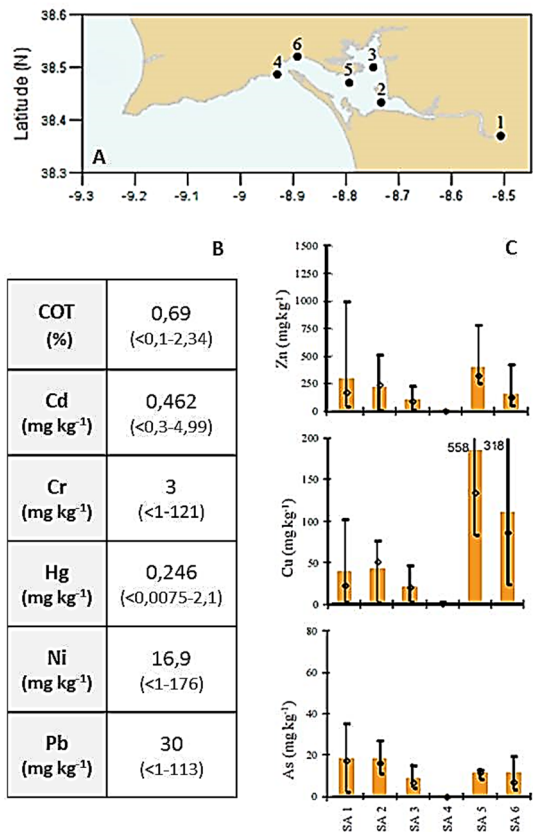


Figura II. 13 – A) Localização das estações de amostragem no estuário do Sado no âmbito do programa de monitorização “Vigilância da Qualidade do Meio Marinho” do Instituto Hidrográfico; B e C) Teor médio, mínimo e máximo em carbono orgânico total, Cd, Cr, Hg, Ni, Pb, Zn, Cu, As dos sedimentos superficiais analisados (adaptado de Valença *et al.*, 2012).

II.1. B. ESTUÁRIO DO TEJO

O rio Tejo, que nasce nos Montes Universais (Espanha), a aproximadamente 1600 m de altitude, é uma linha de água internacional cuja extensão de 1100 km o torna no maior rio da Península Ibérica. Em Portugal, desde a confluência do rio Sever até à linha definida pelas torres do Bugio e São Julião da Barra, percorre 273 km. A sua bacia hidrográfica drena uma área de 80562 km², sendo 30 % território nacional ao longo de terrenos do Maciço Hespérico, da Orla Mesozóica Ocidental e da Bacia Terciária do Tejo-Sado (Figura II. 14); porém cerca de metade da área da bacia hidrográfica portuguesa corresponde à sub-bacia hidrográfica dos rios Zêzere (5029 km²) e Sorraia (7611 km²) (APA, 2012).

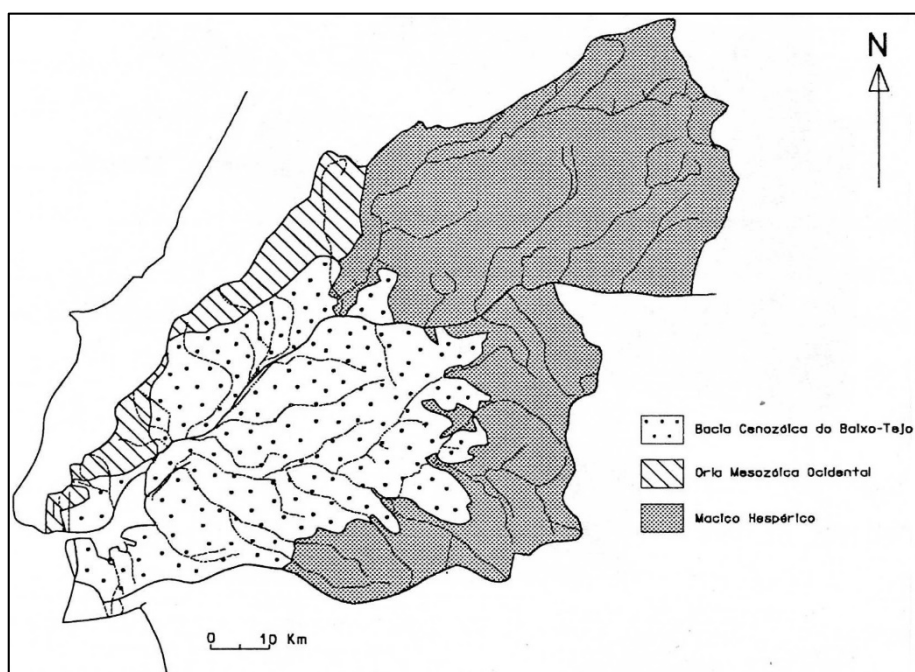


Figura II. 14 – Unidades geomorfológicas na bacia hidrográfica do Tejo (adaptado de Carta Geológica de Portugal, escala 1:1 000 000, Serviços Geológicos de Portugal, 1968 e Instituto da Água, 1995 in Freire, 1999).

Constitui o maior estuário português e um dos maiores da Europa Ocidental, com uma área entre 300 e 340 km², em função do nível da maré (Caçador et al., 1996), e um volume de 1887 hm³ (Freire, 1999). O seu corpo principal, extenso e pouco profundo, desenvolve-se segundo uma direcção NNE-SSW, e a sua ligação ao domínio externo efectua-se através de um canal estreito e profundo, cuja orientação ENE-WSW é pressupostamente controlada por um sistema de falhas subparalelas. Este estuário é tradicionalmente delimitado a jusante pela linha Forte de São Julião – Bugio – Cova do Vapor, apesar da influência estuarina se estender para a região costeira adjacente. O projecto MARETEC, com base no sistema de modelação MOHID, definiu o limite jusante do estuário como o limite do jacto de vazante, como se encontra expresso graficamente na figura II. 15. Considerando a influência da maré como limite montante, a qual geralmente se faz sentir até Muge, a extensão longitudinal do estuário é de 80 km; mas

a intrusão salina, para caudais fluviais de $300 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ ou inferiores, só avança até à zona de Vila Franca de Xira, a aproximadamente 50 km da embocadura (Freire,1999; Bettencourt *et al.*, 2003).

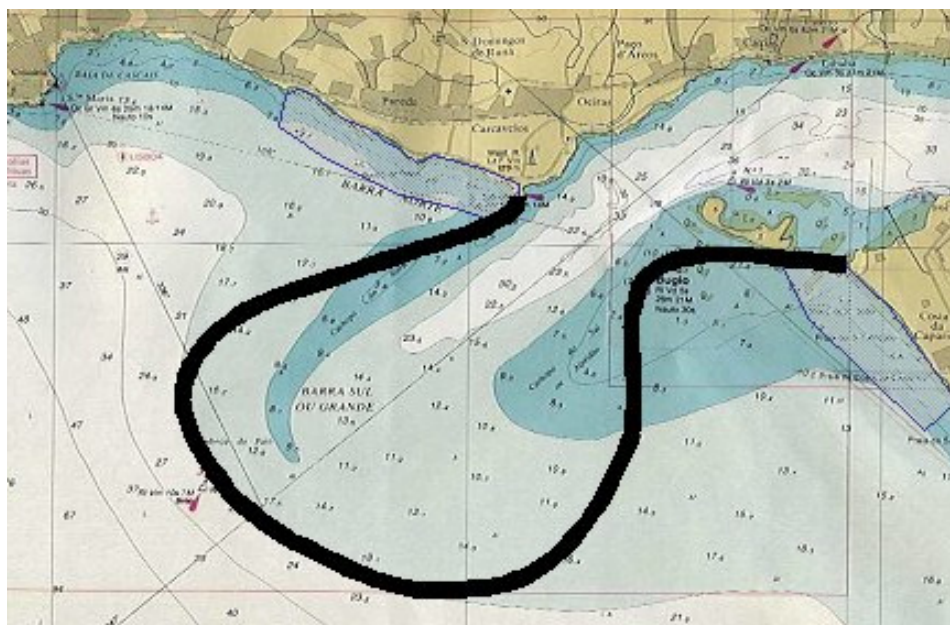


Figura II. 15 – Limite jusante do Estuário do Tejo (www.maretec.mohid.com).

De acordo com a classificação de Pritchard (1952) é um estuário de origem tectónica, o que se traduz em alterações bruscas na sua geometria. Consequentemente, o estuário do Tejo apresenta variações morfológicas bastante significativas. De acordo com Freire (1999), o estuário do Tejo pode ser subdividido nas seguintes unidades fisiográficas (Figura II. 16):

- A **ZONA FLUVIO-MARÍTIMA**, que se posiciona mais a montante, numa extensão de 30 km entre Vila Franca de Xira e Muge, influenciada pela descarga fluvial e onde em condições hidrológicas médias ainda se verificam os efeitos da propagação da maré mas sem influência salina (zona de água doce ou de muito baixa salinidade (Bettencourt *et al.*, 2003). Nesta zona o estuário é constituído por um canal principal, com 0,5 a 1,5 km de largura, instalado numa vasta planície aluvial que é frequentemente inundada em situações de cheia. Os sedimentos de fundo são predominantemente arenosos, e a deposição de barras arenosas longitudinais neste troço tem conduzido à migração lateral do canal.

- A **ZONA INTERIOR** é composta por uma vasta área, de um modo geral pouco profunda compreendida entre Vila de Franca de Xira e a transversal Cacilhas – Cais do Sodré (48 % da área total do estuário), o que equivale a uma extensão de 35 km. A sua largura varia entre 0,5 e 15 km em Vila Franca de Xira e no transecto Olivais – Alcochete, respectivamente. Na parte montante existe um canal único desde Vila Franca de Xira até à região de Alhandra que a partir de Alverca alarga bruscamente até à transversal Sacavém – Alcochete. Esta é a zona mais larga do estuário, com uma largura média de 14,5 km, na qual

se desenvolvem vastas extensões de ambientes intermareais, sendo a profundidade máxima neste sector de somente 5 m (Bettencourt *et al.*, 2003). A presença dos mouchões da Póvoa, de Alhandra e do Lombo do Tejo (Figura II. 17) levam à ocorrência de vários canais de maré, designados por “calas”, cuja profundidade máxima não excede 10 m, o que em conjunto com a confluência do rio Sorraia confere uma morfologia deltaica a área do estuário (Bettencourt *et al.*, 2003). A jusante da transversal Sacavém – Alcochete, no prolongamento do canal de saída as profundidades variam entre 5 e 30 m, mas na margem esquerda desenvolve-se uma bacia designada por “Mar da Palha” com largura máxima de 12 km e profundidades média e máxima de 7 e 30 m, respectivamente, caracterizada por enseadas na zona terminal de linhas de água, que lhe confere um contorno bastante recortado, e praias e restingas arenosas limitadas por extensos rasos de maré areno-vasosos. Devido ao elevado assoreamento junto às margens, esta zona é frequentemente submetida a dragagens para permitir a sua navegabilidade, principalmente nas enseadas do Montijo, Barreiro e Seixal.

O *CANAL DE EMBOCADURA*, também designado por *CORREDOR* ou *GARGALO DO TEJO*, corresponde ao estrangulamento do estuário a partir da linha Cacilhas – Cais do Sodré até à transversal Cova do Vapor – Paço de Arcos perfazendo 11 km de comprimento. Este é controlado tectonicamente, correspondendo a um canal estreito e sensivelmente rectilíneo, com uma largura mínima de 1,8 km entre Cacilhas e Alcântara e máxima de 4 km aquando o seu alargamento para a embocadura; efectua a ligação da bacia interior ao domínio externo do estuário, exibindo características predominantemente marinhas (Bettencourt *et al.*, 2003).

- A *EMBOCADURA*: desenvolve-se desde a transversal Cova do Vapor – Paço de Arcos até ao limite jusante do estuário, alargando a jusante de São Julião – Cova do Vapor e diminuindo de profundidade em direcção ao cone de dejectão submerso. Em resultado da interacção das ondas e das correntes de maré a zona da embocadura assemelha-se a um delta de vazante com um canal principal de vazante ao centro – *Canal da Barra Sul* ou *Grande* - navegável, e canais de enchente laterais – *Canal da Barra Norte* e *Golada*. Paralelamente aos canais de vazante desenvolvem-se formas aluvionares submersas, tais como as barras lineares marginais designadas por *Cabeça do Pato* e *Cachopo do Norte* e barras de rebentação como o *Banco do Bugio*. Porém é de salientar que no decorrer do século passado, entre 1929 e 1985, observaram-se alterações significativas da morfologia da embocadura, como a extensão de 700 m para Norte do *Banco do Bugio* e uma rotação do *Cachopo Norte* para Sudoeste que levou a um deslocamento de 800 m da sua extremidade (Oliveira, 1993).

Dada a sua morfologia, o canal de embocadura actua como uma barreira natural ao impedir a entrada das ondas oceânicas para o interior do estuário. Consequentemente, a hidrodinâmica estuarina é essencialmente controlada pela propagação da maré oceânica, e em menor escala pela descarga fluvial e pelas ondas de geração local (Taborda *et al.*, 2009). É um sistema mesomareal com marés semidiurnas cuja amplitude na embocadura varia entre *c.a.* 3,5 m, em marés vivas, e 1,0 m, em marés mortas

(Taborda *et al.*, 2009); porém, não só ocorre uma ampliação da amplitude da maré para montante, sendo máximo na zona da Póvoa de Santa Iria, em consequência da redução da profundidade, como um atraso na sua propagação ao longo do estuário, que a montante do alinhamento de Cabo-Ruivo – Alcochete, em situação de baixa-mar de águas vivas, pode corresponder a uma diferença de cerca de 2 horas relativamente a Paço de Arcos (Bettencourt *et al.*, 2003). A principal afluência de água doce ao estuário ocorre através do rio Tejo cujo caudal médio é de $368 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ (Neves, 2010), sendo este caracterizado por uma irregularidade sazonal e interanual fortemente dependente das condições climáticas na sua bacia. Entre as diversas linhas de água que afluem directamente ao estuário (Figura II. 17), destacam-se o rio Sorraia na margem esquerda e o rio Trancão na margem direita devido a apresentarem um contributo em água doce relevante de 35 e $2,5 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$, respectivamente (Neves, 2010). O tempo de residência da água doce no estuário é altamente variável, variando entre cerca de 6 e 65 dias (Martins *et al.*, 1984 *in* Brogueira & Cabeçadas, 2006). De um modo geral é considerado como um estuário bem misturado, embora possa ocorrer estratificação em situações específicas tais como em marés mortas ou após chuvas abundantes. Distinguem-se três zonas de salinidade homogénea (Figura II. 18) embora haja o predomínio de água salgada em 70% da área (Hidroprojecto, 2007).

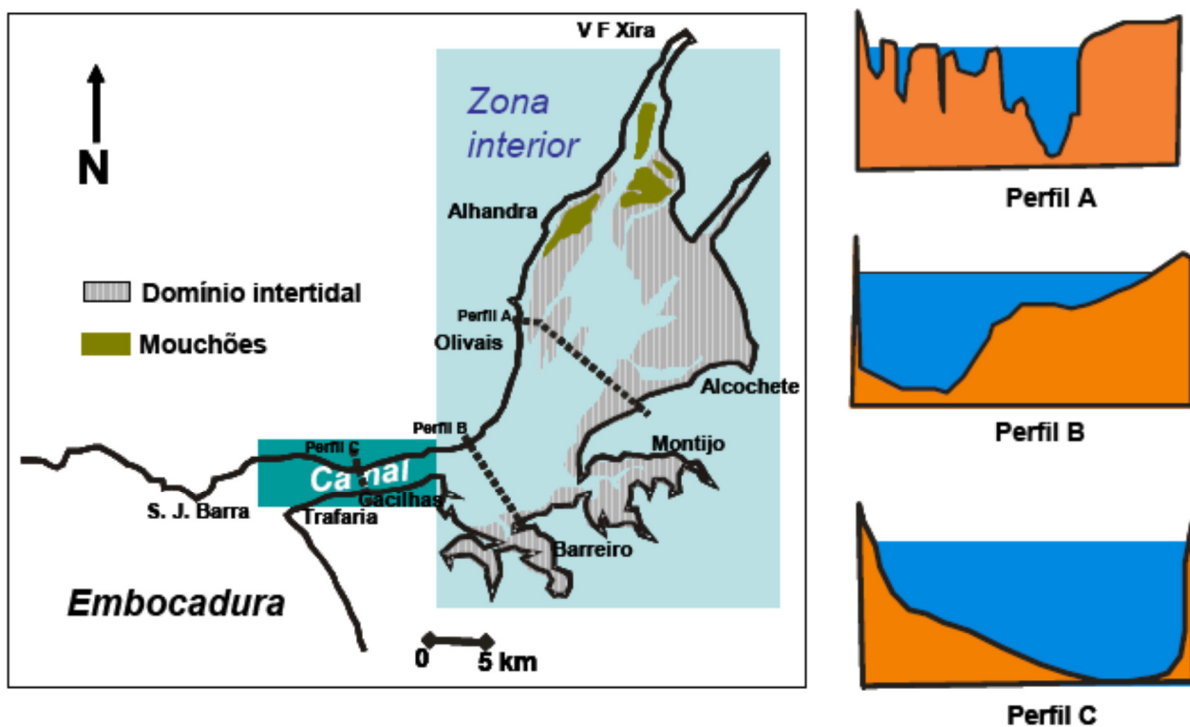


Figura II. 16 – Representação esquemática dos principais domínios e distribuição dos tipos de fundo no estuário do Tejo (adaptado de Freire, 1999 *in* Hidroprojecto, 2007).

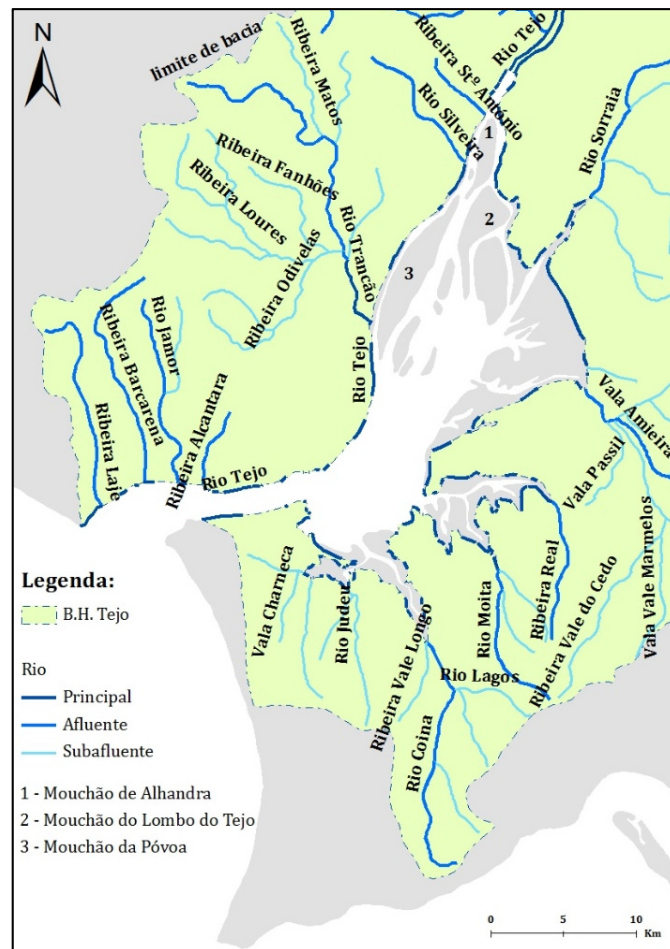


Figura II. 17 - Linhas de água afluentes ao estuário (adaptado do Atlas do Ambiente, www.iambiente.pt/atlas/est/index.jsp).

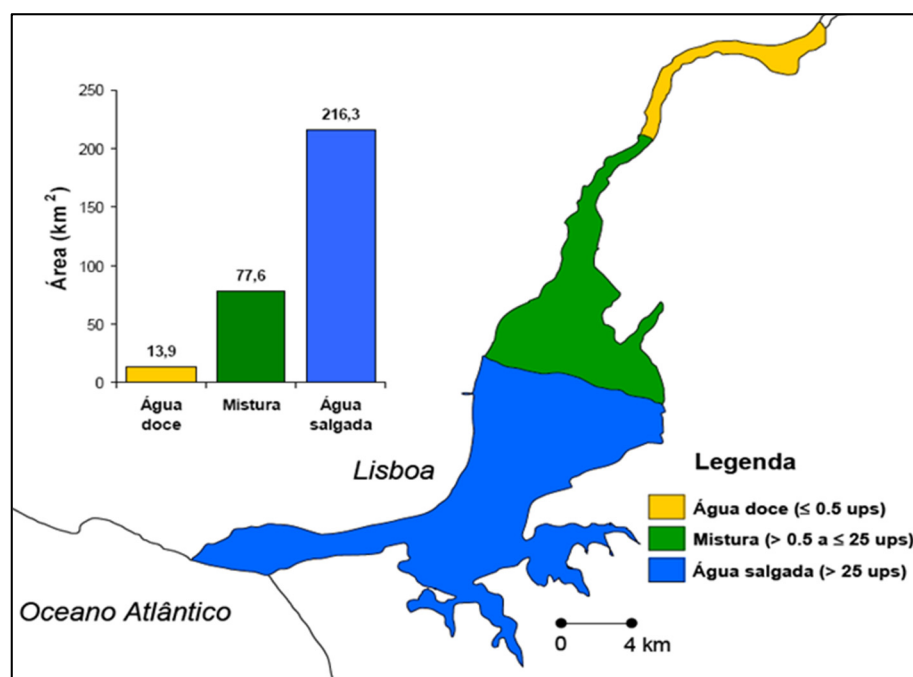


Figura II. 18 - Divisão do estuário do Tejo em zonas de salinidade homogénea (adaptado de Ferreira *et al*, 2003 *in* Hidroprojecto, 2007).

Os sedimentos que cobrem o fundo estuarino são maioritariamente de granulometria fina, com uma fracção silto-argilosa superior a 75 %, estando a ocorrência de sedimentos mais grosseiros associada ao fundo dos canais da zona interior, a praias e restingas estuarinas que se concentram principalmente ao longo da margem esquerda entre Alcochete e Cacilhas, e ao canal de embocadura (Figura II. 19). A principal fonte sedimentar resulta da erosão das litologias aflorantes na bacia hidrográfica, principalmente de rochas ígneas e metamórficas do Maciço Hespérico (predominantemente granitóides e rochas psamíticas/pelíticas) e em parte de rochas detríticas da Orla Mesocenozóica Ocidental (calcários, margas, argilitos e arenitos); contudo, o material que alcança o estuário através do rio Tejo e respectivos afluentes é essencialmente de natureza silto-argilosa, devido à retenção do material arenoso a montante, sendo transportado em suspensão, redistribuído no interior do estuário pelas correntes de maré e depositando-se preferencialmente a montante, junto às margens e em pequenas enseadas. Estas vasas estuarinas apresentam uma componente orgânica importante resultante do acarreio de material vegetal das zonas marginais, da acumulação de material orgânico autóctone e com origem nos efluentes urbanos e industriais. Por sua vez, os sedimentos arenosos existentes no interior do estuário têm maioritariamente uma origem local, em resultado da erosão pluvial e hidrográfica nos afloramentos detríticos do Neogénico que constituem as formações geológicas encaixantes, sendo a sua distribuição efectuada através da acção das ondas de geração local e correntes de maré (Freire, 1999). Os sedimentos de origem marinha, que são injectados pela agitação oceânica para o interior do estuário, encontram-se restritos à zona da embocadura e do canal de embocadura, sendo Cacilhas apontada como limite montante de penetração dos mesmos (Lousada, 1995 *in* Freire, 1999).

No sector superior do estuário ocorre a deposição de grandes quantidades de sedimento vasoso devido ao alargamento da secção do rio, que provoca perda de capacidade de transporte, e também ao aumento da salinidade, que promove a floculação dos sedimentos finos (Bettencourt *et al.*, 2003). Consequentemente, formaram-se extensas áreas intermareais que desempenham um papel preponderante na desaceleração da propagação da maré e na dissipação da energia da maré, motivo pelo qual este estuário é considerado um ambiente ultradissipativo (Andrade *et al.*, 2003). O domínio intertidal totaliza uma área de 146 km², sendo maioritariamente constituído por rasos de maré (93,5 km²) (Mendes *et al.*, 2012) (Figura II. 20), que se encontram limitados superiormente por praias, sapais ou construções antrópicas (Mendes *et al.*, 2012). Por sua vez os sapais ocupam uma área de 18,8 km² (Ferreira *et al.*, 2000 *in* Bettencourt *et al.*, 2003; Mendes *et al.*, 2012), que se encontra subdividida em baixo sapal (28 %) e alto sapal (72 %) e estes dois ambientes desenvolvem-se a uma cota média de 1,28 m e de 1,85 m. As principais manchas de sapal ocorrem na margem esquerda do estuário (Figura II. 20), com destaque para a área compreendida entre o Mouchão das Garças e Alcochete, enquanto na margem direita este tipo de ambiente é raro e constitui faixas marginais lineares e estreitas. As ocupações antrópicas, que incluem áreas de utilização agrícola, salinas e moinhos de maré,

equivalem a cerca de 15 % (22,4 km²) do domínio intermareal. A restante área de 11,4 km² corresponde a ostras, praias e zonas de ervas marinhas (Mendes *et al.*, 2012).

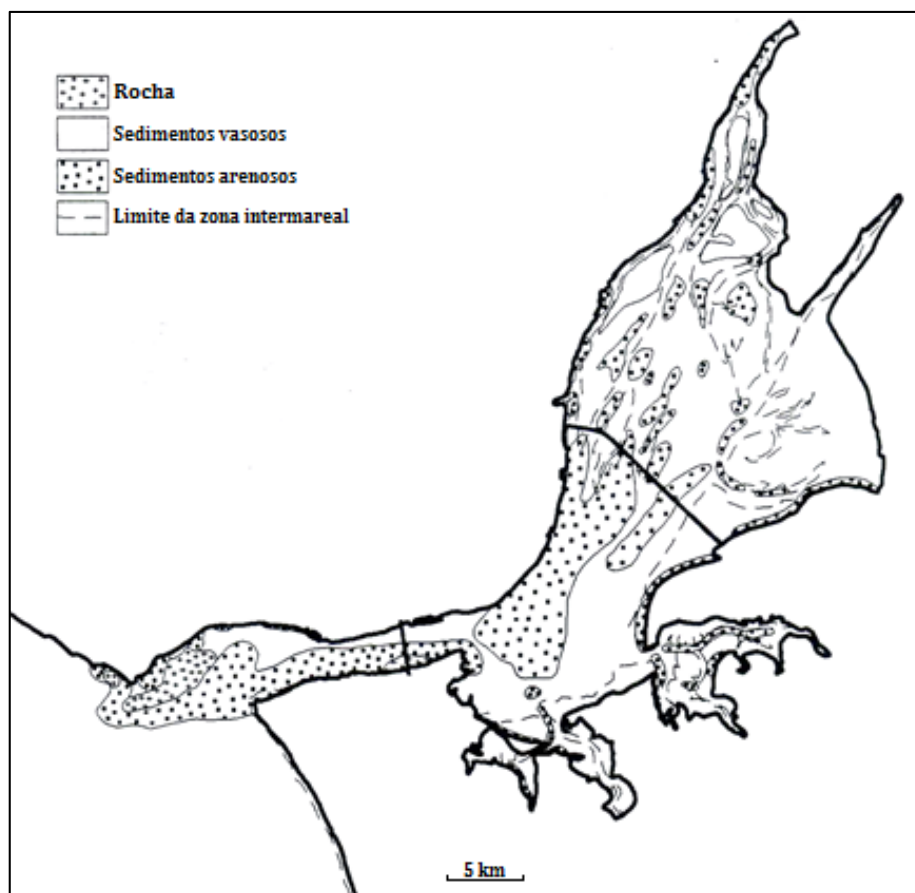


Figura II. 19 – Distribuição dos sedimentos superficiais no estuário do Tejo (adaptado de Freire, 1999).

Resultados publicados relativos a variações da superfície topográfica dos rasos de maré e dos sapais indicam uma tendência geral de acreção; contudo, as taxas, por serem determinadas por diferentes métodos e em diferentes locais, apresentam por vezes diferenças significativas. Castanheiro, (1983) apresenta uma taxa média de sedimentação para o estuário do Tejo em geral de 1,1 cm ano⁻¹; porém, Freire (1999) obteve para um período de cerca de 60 anos, através da comparação de levantamentos batimétricos da zona submareal e de parte da zona intermareal do estuário interno, taxas de sedimentação de 0,5 cm ano⁻¹ na zona entre Vila Franca de Xira e Alcochete, e de 0,3 cm ano⁻¹ na área entre Alcochete e Cacilhas. Embora numa área de comparação mais reduzida, Freire (1993) obteve para a Cala das Barcas e Cala do Norte, situadas entre Vila Franca de Xira e Alcochete, por comparação de levantamentos batimétricos de 1928 e 1986, uma taxa de sedimentação de 1,2 cm ano⁻¹; porém, para o intervalo de tempo entre 1928 e 1964 a taxa de sedimentação obtida foi inferior (0,8 cm ano⁻¹), mas similar à obtida por Castanheiro (1983) para a mesma zona do estuário e para o mesmo intervalo de tempo. Com recurso a técnicas de datação por radiocarbono, em conchas de bivalves presentes em

sondagens provenientes dos Sapais do Seixal/Corroios, Freitas *et al.* (1998) propôs para os últimos 5 séculos uma taxa de sedimentação média de 0,7 cm ano⁻¹; contudo as taxas de sedimentação média, obtidas por Silva (2013) com a mesma técnica de datação, mas em sedimentos orgânicos e a uma escala milenar, são bastante inferiores – Sapal de Corroios: 0,15 cm ano⁻¹; Sapal de Pancas: 0,2 cm ano⁻¹; Mouchão da Póvoa: 0,3 cm ano⁻¹. Contudo, as taxas de sedimentação obtidas para as mesmas sondagens através da análise dos perfis verticais de ²¹⁰Pb foram de 0,6, 2,2 e 1,4 cm ano⁻¹ (Silva, 2013), respectivamente. Porém, entre Agosto de 2000 e Maio de 2001, em diversos sapais do Estuário do Tejo o sedimento depositou-se em armadilhas existentes à superfície a uma taxa de ~0,5 (Sapais de Corroios) a 4,0 cm ano⁻¹ (Sapal de Vasa Sacos) (Salgueiro & Caçador, 2007). Ou seja, embora as taxas de acreção sejam variáveis ao longo do estuário e distintas em função da metodologia aplicada, os dados existentes são indicativos de um crescimento em cota dos sapais e que é mais acentuado na zona montante do estuário, possivelmente devido há proximidades das principais fontes sedimentares e à ocorrência de maior concentração de sedimento em suspensão nesta área.

Estudos realizados com base em fotografia aérea e em imagens de satélite indicam que desde 1976 a área de sapal se tem mantido relativamente estável (18 – 20 km²), embora diversos autores tenham observado o avanço da frente do sapal em Pancas (1957 – 1983: 0,26 m ano⁻¹ (Caçador, 1987 *in* Portela, 2004); 1958 – 2007: 0,53 m ano⁻¹ (Silva, 2013)) e junto às salinas de Vasa Sacos (1977 – 1955: 0,5 m ano⁻¹ (Portela, 2002 *in* Portela, 2004), estando o avanço da frente de sapal associado à coalescência de manchas de baixo sapal, e à agradação de toda a superfície e instalação de plantas halófitas (Silva, 2013). Porém, observações de campo apontam para a ocorrência de processos erosivos em diversos sapais do Tejo (e.g.: Sapal de Corroios e do Trancão), possivelmente por acção das ondas na frente de sapal, que se apresentam sob a forma de uma escarpa no limite entre o sapal e o raso de maré adjacente (Silva, 2013).

As margens do estuário do Tejo apresentam uma forte assimetria tanto em termos de ocupação do solo, como em termos de morfologia. A margem direita encontra-se quase totalmente artificializada, essencialmente em resultado da existência de infraestruturas urbanas, industriais e portuárias associadas à cidade de Lisboa, e com um traçado mais regular, sendo rara a presença de elementos morfo-sedimentares naturais, à excepção da estreita zona de sapal e raso de maré associada à embocadura do rio Trancão, em Sacavém (Figura II. 21). Contrastantemente, a margem esquerda do estuário é essencialmente composta por zonas agrícolas e naturais (praias, restingas, enseadas, sapais e rasos de maré) (Figura II. 21) e desenvolve-se ao longo de cotas inferiores às da margem direita, exibindo um traçado fortemente irregular e recortado no qual se destacam três importantes baías (Montijo, Barreiro e Seixal) formadas nas zonas terminais de linhas de água afluentes ao estuário (Amorim, 2015).

As condições naturais do estuário potenciaram a fixação humana nas suas margens, e consequentemente o desenvolvimento de diversas actividades económicas (e.g. pesca, actividade portuária, actividades recreativas, construção naval, e exploração de inertes); no século passado verificou-se uma intensificação do processo de intervenção humana das margens e áreas envolventes em resultado da expansão portuária e do desenvolvimento urbano e industrial, sendo que as infraestruturas urbanas e industriais (incluindo as áreas portuárias e aeroportuárias) ocupam 58% da orla estuarina. Os espaços agrícolas constituem 35% da orla estuarina, e correspondem essencialmente à grande extensão de lezírias na zona NE do estuário e à vasta área existente na margem esquerda do estuário dedicada a esta actividade. Por sua vez, as áreas verdes e naturais correspondem a apenas 7% da orla estuarina (Freire *et al.*, 2012).

Com 2,9 milhões de habitantes na bacia hidrográfica portuguesa, dos quais 2 milhões na área da Grande Lisboa (Coba/INAG, 1995 *in* Bettencourt *et al.*, 2003), este estuário está sujeito a fortes pressões antropogénicas, especialmente em resultado de actividades agrícolas e industriais que afectam a qualidade da água e dos sedimentos, e consequentemente o biota. Em termos de metais que suscitam preocupações de cariz ambiental, existe uma grande compilação da distribuição dos teores destes nos sedimentos, na vegetação de sapal e outros organismos em Bettencourt *et al.* (2003) e no Plano de Ordenamento e Gestão para a Reserva Natural do Estuário do Tejo efectuado pela Hidroprojecto (2007). A título de exemplo, apresenta-se a variação espacial de alguns elementos vestigiais detectados em sedimentos recolhidos em 2002 em 4 estações de amostragem localizadas em diferentes partes do estuário (Figura II. 22). Também se encontram sintetizados em Valença *et al.* (2012) os resultados obtidos ao longo de 25 anos (1985 – 2009) no âmbito do programa “Vigilância da Qualidade do Meio Marinho” do Instituto Hidrográfico, nos quais foram monitorizados os teores em cádmio, crómio, mercúrio, níquel e chumbo nos sedimentos deste estuário. Outros problemas assolam o estuário do Tejo, que de um modo geral são comuns à maioria dos estuários portugueses, tais como a artificialização da bacia e do regime hidrológico, que conduzem à alteração do regime de transporte de caudal sólido; a extracção de areias a montante do estuário e realização de dragagens para a manutenção de canais de navegação e obras na envolvente estuarina, que alteram a morfologia dos fundos e colocam em ressuspensão sedimentos que podem estar contaminados; e a reconversão de habitats como os sapais para fins agrícolas e para a implantação de infraestruturas urbanas, industriais e portuárias (Bettencourt *et al.*, 2003).

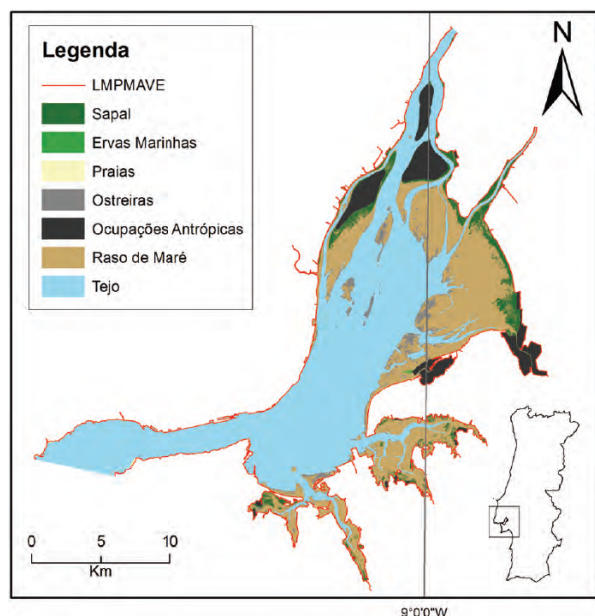


Figura II. 20 – Cartografia do domínio intermareal do estuário do Tejo (*in* Nogueira Mendes *et al.*, 2012).

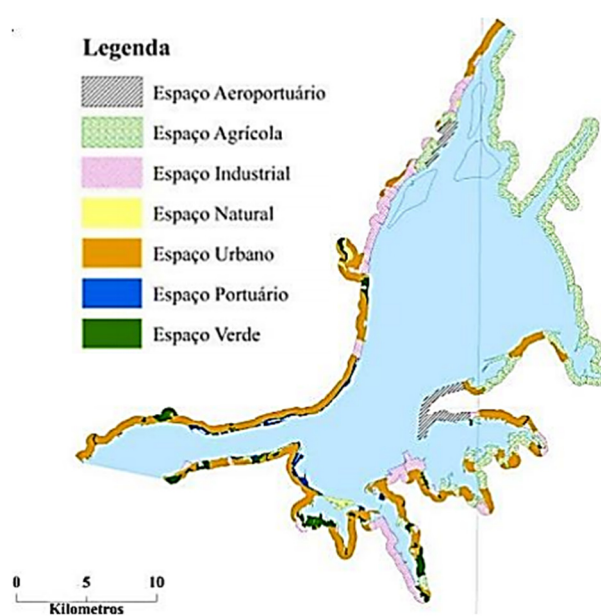


Figura II. 21 – Tipificação da ocupação antrópica na orla estuarina (adaptado de Freire *et al.*, 2012).

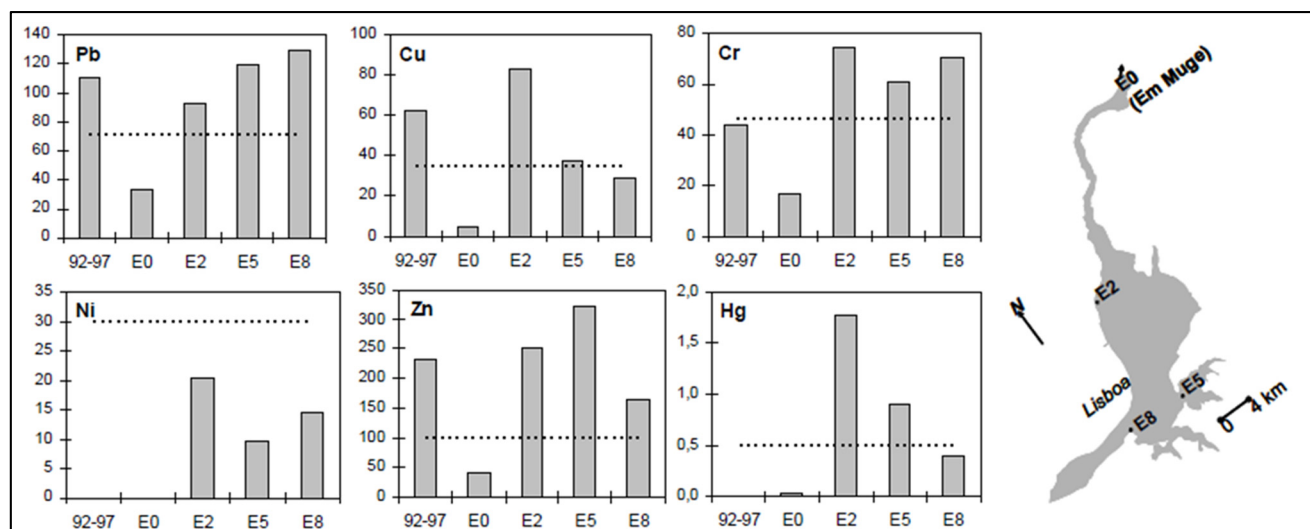


Figura II. 22 – Concentrações de elementos vestigiais no estuário do Tejo em 2002, e comparação com níveis médios relativos ao período 1992 – 1997 e valores de referência (linha a tracejado: limite máximo da classe 1 da qualidade dos materiais dragados referida no Despacho Conjunto nº 141/95 dos Ministérios do Ambiente e Recursos Naturais e do Mar, ver Capítulo IV).

II.2. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS E ELECTRÓNICAS

- APA (2012). *Plano de gestão da Região Hidrográfica do Tejo. Parte 2 - Caracterização e diagnóstico da Região Hidrográfica*. Agência Portuguesa do Ambiente, 376p.
- APA (2015). *Região Hidrográfica do Sado e Mira: Parte 1 - Enquadramento e aspectos gerais*. Agência Portuguesa do Ambiente, 44p.
- Amorim, A. I. N. (2015). *Deteção remota e geoprocessamento automático no estudo da evolução de margens estuarinas (Estuário do Tejo)*. Dissertação de Mestrado, Universidade de Lisboa, 166p.
- Andrade, C.; Freitas, M. & Miranda, J. (2003). Recognizing possible tsunami sediments in the ultradissipative environment of the Tagus estuary (Portugal). *Coastal Sediments'03 - The 5th International Symposium on Coastal Engineering and Science of Coastal Sediments Processes*, 1–14.
- Andrade, C.; Pires, H. O.; Silva, P.; Taborda, R. & Freitas, M. C. (2006). Zonas Costeiras. In: F. D. Santos & P. Miranda (Eds.), *Alterações climáticas em Portugal: Cenários, impactos e medidas de adaptação - Projecto SIAM II*. Gradiva, 423–437.
- Bastos, M. R.; Dias, J. A.; Baptista, M. & Batista, C. (2012). Ocupação do litoral do Alentejo, Portugal: passado e presente. *Revista Da Gestão Costeira Integrada*, 12(1), 101–118.
- Bettencourt, A.; Gomes, V.; Dias, A.; Ferreira, G.; Silva, M. C. & Costa, L. (2003). *Estuários Portugueses*. Instituto da Água.
- Brito, P. (2009). *Impactos da elevação do nível médio do mar em ambientes costeiros: O caso do estuário do Sado*. Dissertação de Doutoramento, Universidade de Lisboa.
- Brogueira, M. J. & Cabeçadas, G. (2006). Identification of similar environmental areas in Tagus estuary by using multivariate analysis. *Ecological Indicators*, 6(3), 508–515.
- Caçador, I.; Vale, C. & Catarino, F. (1996). Accumulation of Zn, Pb, Cu, Cr and Ni in sediments between roots of the Tagus Estuary salt marshes, Portugal. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 42, 393–403.
- Caeiro, S.; Costa, M. H.; Ramos, T. B.; Fernandes, F.; Silveira, N.; Coimbra, A.; Medeiros, G. & Painho, M. (2005). Assessing heavy metal contamination in Sado Estuary sediment: An index analysis approach. *Ecological Indicators*, 5(2), 151–169.
- Caramelo, A. R.; Cornaglia, G.; Bucho, J. L.; Macedo, M.; Santos, I. A.; Pires, P. & Sacadura, S. (2011). *Carta de risco da Península da Mitrena*. Autoridade Nacional de Protecção Civil e Serviço Municipal de Protecção Civil & Bombeiros de Setúbal, 94p.
- Castanheiro, J. M. (1983). Tejo: Evolução dos fundos do estuário. *Boletim da Sociedade de Geografia de Lisboa*, 101(1-6), 92–103.
- Cortesão, C. & Vale, C. (1995). Metals in sediments of the Sado Estuary, Portugal. *Marine Pollution Bulletin*, 30(1), 34–37.
- Ferreira, J. G.; Simas, T.; Nobre, A.; Silva, M. C.; Shifferegger, K. & Lencart-Silva, J. (2003). *Identification of areas and vulnerable zones in transitional and coastal portuguese systems - Application of the United States national estuarine eutrophication assessment to the Minho, Lima, Douro, Ria de Aveiro, Mondego, Tagus, Sado, Mira, Ria Formosa*. Instituto da Água & Institute of Marine Research, 151p.
- Ferreira, R. M. C. (2007). *Caracterização geoambiental do Sítio da Carrasqueira (Estuário do Sado)*. Dissertação de Mestrado, Universidade de Lisboa, 276p.
- Freire, P. M. S. (1999). *Evolução morfo-sedimentar de margens estuarinas (Estuário do Tejo, Portugal)*. Dissertação de Doutoramento, Universidade de Lisboa, 320p.

- Freire, P. M. S. (1993). *Caracterização e dinâmica de sedimentos em sistemas de canais do Estuário do Tejo – Cala do Norte (Portugal)*. Dissertação de Mestrado, Universidade de Lisboa, 164p.
- Freire, P.; Rilo, A.; Ceia, R.; Mendes, R. N. & Catalão, J. (2012). Tipificação das zonas marginais estuarinas. O caso do estuário do Tejo. *Actas das 2.as Jornadas de Engenharia Hidrográfica*, 319–322.
- Freitas, M. C.; Andrade, C.; Cruces, A.; Munhá, J.; Sousa, M. J.; Moreira, S.; Jouanneau, J. M. & Martins, L. (2008). Anthropogenic influence in the Sado estuary (Portugal): A geochemical approach. *Journal of Iberian Geology*, 34(2), 271–286.
- Freitas, M. C.; Andrade, C.; Moreno, J. C.; Munhá, J. M. & Cachão, M. (1998). The sedimentary record of recent (last 500 years) environmental changes in the Seixal Bay marsh, Tagus estuary, Portugal. *Geologie En Mijnbouw*, 77(3/4), 283–293.
- Hidroprojecto (2007). *Plano de Ordenamento e Gestão para a Reserva Natural do Estuário do Tejo. Estudos de Base. Etapa 1 - Descrição. (Vol. Volume I/III)*. Instituto da Conservação da Natureza e da Biodiversidade, 218p.
- ICN (2006). *Conservação das populações de aves das salinas do Estuário do Sado*. Instituto da Conservação da Natureza.
- ICN (2007). *Plano de ordenamento e gestão para a Reserva Natural do Estuário do Sado. Fase 1 - Parte 1: Descrição - Volume V: Caracterização sócio-económica*. Instituto da Conservação da Natureza, 91p.
- INAG (2001). *Plano Nacional da Água - Vol.1*. Instituto da Água, 542p.
- Mendes, R. N.; Ceia, R.; Silva, T. & Rilo, A. (2012). Detecção Remota e Cartografia de Intertidal. O contributo do Projeto MorFeed. *Actas das 2as Jornadas de Engenharia Hidrográfica*, 341–344.
- Moreira, M. E. S. A. (1992). Recent saltmarsh changes and sedimentation rates in the Sado Estuary, Portugal. *Journal of Coastal Research*, 8(3), 631–640.
- Moreira, M. E. S. A. (1995). O limite marítimo do Estuário do Sado a partir de imagens satelitais. *Finisterra*, XXX(59-60), 139–148.
- Neves, F. J. R. C. S. S. (2010). *Dynamics and hydrology of the Tagus Estuary: results from *in situ* observations*. Dissertação de Doutoramento, Universidade de Lisboa, 240p.
- Neves, R. (2008). Do glorioso passado das marinhas do Sado... *II Seminário Internacional sobre o sal português- A articulação do sal português aos circuitos mundiais : antigos e novos consumos*, 299–304.
- Oliveira, I. B. M. (1993). Port of Lisbon improvement of the access conditions through the Tagus estuary entrance. *Proceedings of the Coastal Engineering Conference*, 2745–2757.
- Portela, L. I. (2004). Recuperação de áreas de Sapal: conceito, métodos e a sua aplicação em Portugal. *7º Congresso da Água*, 10.
- Pritchard, D. W. (1952). Estuarine hydrography. In: H. E. Landsberg (Ed.), *Advances in Geophysics*. Academic Press, 243–280.
- Psuty, N. P. & Moreira, M. E. S. A. (2000). Holocene sedimentation and sea level rise in the Sado Estuary, Portugal. *Journal of Coastal*, 16(1), 125–138.
- Salgueiro, N. & Caçador, I. (2007). Short-term sedimentation in Tagus estuary, Portugal: The influence of salt marsh plants. *Hydrobiologia*, 587, 185–193.
- SGP (1992). *Carta Geológica de Portugal, à escala 1:500.000 (Folha 2)*. Serviços Geológicos de Portugal, 5ª Edição.
- Silva, T. A. A. S. (2013). *Sedimentologia e morfodinâmica de sapais do estuário do Tejo em cenários de alteração climática*. Dissertação de Mestrado, Universidade de Lisboa, 117p.

Sousa, M. J. F. (2006). *Contribuição para a caracterização geoambiental dos sapais do Estuário do Sado - Aplicação experimental no ensino da geologia*. Dissertação de Mestrado, Universidade Nova de Lisboa, 309p.

Taborda, R.; Freire, P.; Silva, A. N.; Andrade, C. & Freitas, M. D. C. (2009). Origin and evolution of Tagus estuarine beaches. *Journal of Coastal Research*, (SI 56), 213–217.

Valença, M.; Gama, A.; Palma, A. & Oliveira, C. (2012). Metais em sedimentos - 25 anos de monitorização nos estuários do Tejo e Sado e nas rias de Aveiro e Formosa (1985 – 2009). *Actas das 2.as Jornadas de Engenharia Hidrográfica*, 245–248.

www.iambiente.pt/atlas/est/index.jsp

www.maretec.mohid.com

www.siarl.pt

CAPÍTULO III – Metodologias

III.1. TIPOLOGIA DAS AMOSTRAS

No presente trabalho foram estudadas amostras geológicas, que consistem em sedimentos intermareais (ambiente de raso de maré e sapal), e biológicas, de origem vegetal (*Spartina maritima*) e de origem animal (*Scrobicularia plana*), que requerem diferentes métodos de recolha, preparação e análise.

III.1.A. TRABALHO DE CAMPO

III.1.A.1. Amostras Geológicas

As amostras geológicas consistem em sedimentos recolhidos no domínio intermareal de diversos estuários portugueses, cujo tipo de amostragem diferiu de acordo com os diferentes propósitos da presente dissertação.

III.1.A.1.a. Amostragem à mesoescala temporal

Efectuou-se em Novembro de 2009 uma sondagem curta na margem esquerda do estuário do Sado, em frente à cidade de Alcácer do Sal, referenciada como ALC-S (Figura III. 1). Esta foi obtida através de um amostrador Van der Horst (Figura III. 1) até à profundidade de 2,70 m, correspondente a uma cota de -1,22 m (n.m.m.), em troços de aproximadamente 40 cm. Os diversos troços foram devidamente acondicionados e referenciados no campo, tendo sido revestidos por película aderente de modo a minimizar a perda da água intersticial, que poderá conduzir à retracção do sedimento e a alterações nas suas propriedades físico-químicas.

Para caracterizar a variação temporal das características sedimentológicas e geoquímicas das áreas intermareais do estuário inferior estuário inferior recorreu-se às sondagens curtas FAR4 (Sapal do Faralhão), CAR2 (Sapal da Carrasqueira) e MC3 (Sapal da Malha da Costa) (Figura III. 2), recolhidas em 2005 em ambiente de alto sapal, e que foram estudadas anteriormente no Departamento de Geologia da Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa (Moreira *et al.*, 2005; Sousa, 2006; Ferreira, 2007; Freitas *et al.*, 2008).

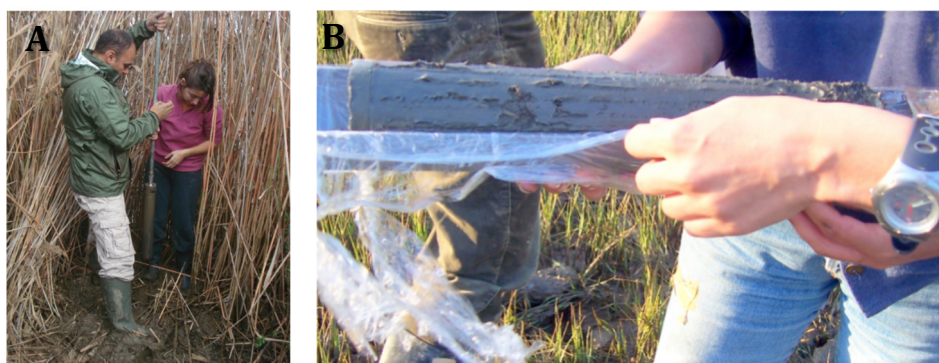


Figura III. 1 – A) Amostragem da sondagem ALC-S, recolhida no Sapal de Alcácer do Sal com um amostrador Van der Horst; **B)** Aspecto de um testemunho de sondagem obtido com recurso ao amostrador mencionado (© M. C. Freitas).



Figura III. 2 – Localização dos pontos de amostragem de sondagens e dos perfis e malha de amostragem de sedimentos superficiais nas principais áreas intermareais do estuário do Sado (fotografia aérea disponibilizada pelo serviço *Imagery* do software ArcGIS).

III.1.A.1.b. Amostragem à microescala temporal

Este tipo de amostragem consistiu na recolha de amostras superficiais que correspondem, no máximo, aos primeiros 4 cm superficiais, equivalendo a sensivelmente 10 anos de sedimentação. Em ambos os casos a recolha de sedimento foi executada com uma espátula de plástico e o seu armazenamento efectuado em sacos de plástico de modo a evitar eventuais contaminações por metais.

Para o estudo da variabilidade espacial e sazonal dos diversos parâmetros sedimentológicos e geoquímicos em ambientes intertidais (raso de maré, baixo sapal e alto sapal) do estuário do Sado procedeu-se à amostragem de sedimentos superficiais (1) em perfis longitudinais estabelecidos ao longo do domínio intermareal, e (2) de acordo com uma malha regular definida no alto sapal da Carrasqueira.

Os perfis longitudinais foram estabelecidos perpendicularmente à margem do Sapal de Alcácer do Sal (perfil ALC-S), do Faralhão (FAR-S), da Carrasqueira (CAR-S) e da Malha da Costa (TRO-S) (Figura III. 2 e 3), em duas campanhas de amostragem – Outono de 2005 e Primavera de 2006. Obtiveram-se no total 66 amostras de sedimento superficial do domínio intermareal, ao longo dos quatros perfis, nas duas campanhas de amostragem. O número de amostras recolhidas em cada domínio morfossedimentar (raso de maré, baixo e alto sapal) foi de um modo geral proporcional à sua extensão (Figura III. 4 e Tabela III. 1).

Adicionalmente, de modo a averiguar a variabilidade espacial dos parâmetros sedimentológicos e geoquímicos à escala métrica, foi definida no alto sapal da Carrasqueira uma malha regular de amostragem de num polígono com 10x10 m (designada CAR-M) (Figura III. 5), com espaçamento de 1 m, perfazendo um total de 121 amostras superficiais recolhidas em Fevereiro de 2009.



Figura III. 3 – Identificação dos pontos de amostragem do perfil TRO-S (Sapal da Malha da Costa) com estacas (© F. Fatela).

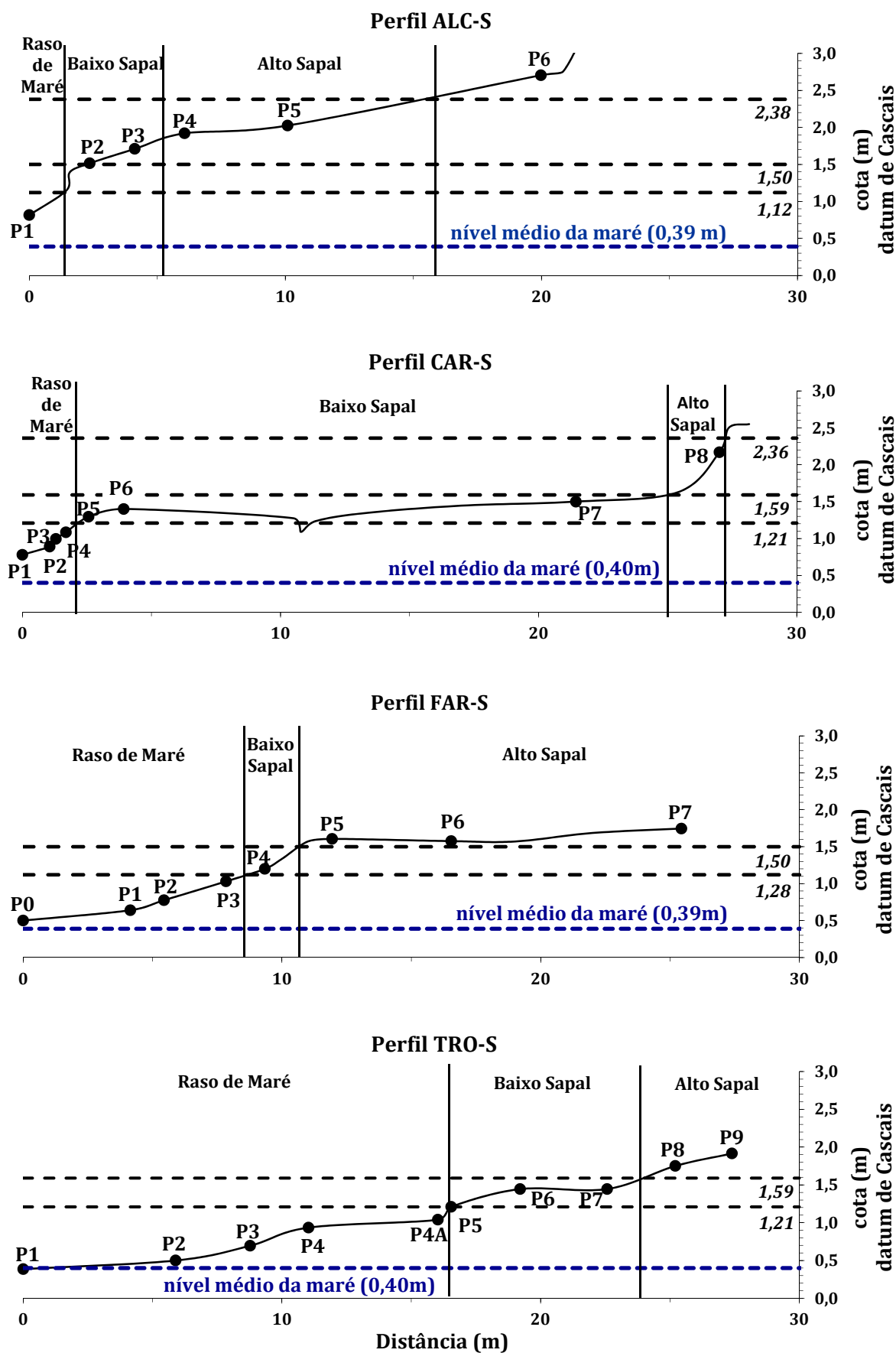


Figura III. 4 – Perfis topográficos representativos dos ambientes intermareais de raso de maré e sapal de Alcácer do Sal (ALC-S), da Carrasqueira (CAR-S), do Faralhão (FAR-S) e da Malha da Costa (TRO-S).

Tabela III. 1 – Amostragem de sedimentos superficiais ao longo de perfis estabelecidos no domínio intermareal do estuário do Sado.

LOCALIZAÇÃO	PERFIL	DOMÍNIO INTERMAREAL			NÚMERO DE AMOSTRAS
		RASO DE MARÉ	BAIXO SAPAL	ALTO SAPAL	
Alcácer do-Sal	ALC-S	P1	P2, P3	P4, P5, P6	6
Faralhão	FAR-S	P0, P1, P2, P3	P4	P5, P6, P7	8
Carrasqueira	CAR-S	P1, P2, P3, P4	P5, P6, P7	P8	8
Malha da Costa	TRO-S	P1, P2, P3, P4, P4A	P5, P6, P7	P8, P9, P10	11

**Figura III. 5** – Delimitação da malha de amostragem de sedimentos superficiais no alto sapal da Carrasqueira (© S. Moreira).

Uma vez que a amostragem biológica, que é apresentada subjacentemente, teve como intuito verificar se ocorre fraccionamento dos elementos químicos entre o sedimento e os diferentes tecidos que constituem a *Spartina maritima* e a *Scrobicularia plana*, foi imperativa a recolha de uma amostra contemporânea do sedimento do substrato de cada uma das espécies. As amostras correspondentes ao sedimento entre as raízes da *Spartina maritima* foram referenciadas como ROS-T BS (estuário do Tejo) e FAR-S BS (estuário do Sado). A *Scrobicularia plana*, sendo um organismo endobentónico vive enterrada no substrato; foi efectuada a recolha de uma amostra de sedimento designada por SH aquando da colecta dos espécimes ao largo do Sítio das Hortas. Ou seja, a localização destas três amostras coincide com a localização das amostras biológicas.

III.1.A.2. Amostras Biológicas

Os espécimes de *Spartina maritima* (Figura III. 6), planta halófita da família Poaceae vulgarmente designada por morraça, foram recolhidos em Setembro de 2007 no baixo sapal dos estuários Tejo e Sado (Figura III. 7); após o seu acondicionamento em sacos de plástico, foram refrigerados até ao tratamento laboratorial.



Figura III. 6 – Aspecto de uma mancha do baixo sapal do Faralhão, no estuário do Sado, colonizada por *Spartina maritima* (© M. C. Freitas).

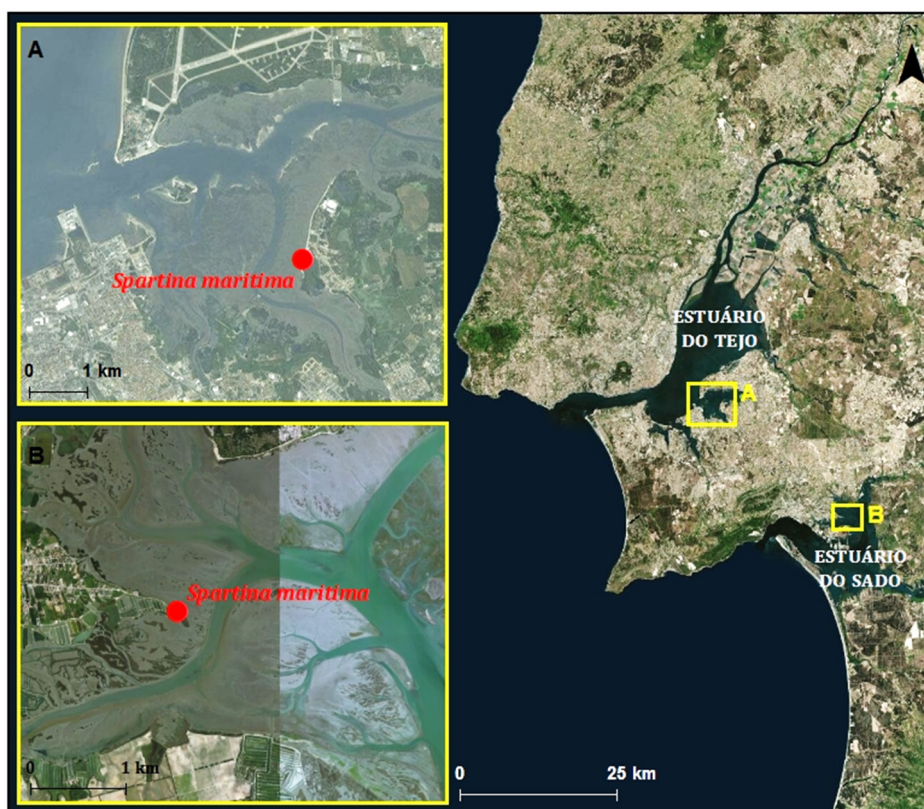


Figura III. 7 – Localização da amostragem de *Spartina maritima* e do sedimento colonizado pelos espécimes recolhidos no Sapal do Rosário (A, Estuário do Tejo) e no Sapal do Faralhão (B, Estuário do Sado) (fotografia aérea disponibilizada pelo serviço *Imagery* do software ArcGIS).

Relativamente à amostragem da espécie *Scrobicularia plana* (vulgo lambujinha), molusco bivalve da família Semelidae, esta só foi efectuada no raso de maré existente ao largo do Sítio das Hortas (Alcochete) no estuário do Tejo (Figura III. 8), a partir de uma embarcação, em Setembro de 2007. Foram colectados à mão, directamente do sedimento que colonizavam, um total de 59 indivíduos de *Scrobicularia plana*, com dimensões entre os 23 e 47 mm. Após a sua colecta, estes organismos foram imediatamente refrigerados até ser possível o seu congelamento.

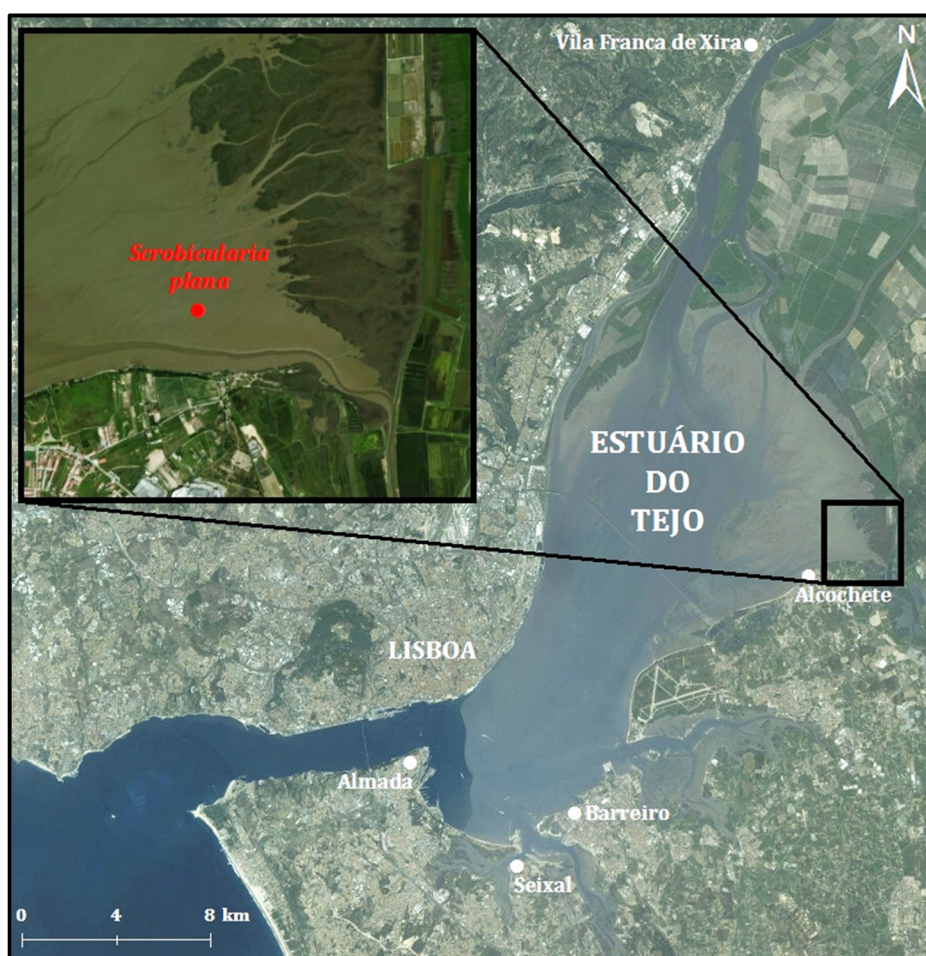


Figura III. 8 – Localização da amostragem de *Scrobicularia plana* e do sedimento que colonizavam no raso de maré distal ao largo do Sapal das Hortas (Estuário do Tejo) (fotografia aérea disponibilizada pelo serviço *Imagery* do software ArcGIS).

III.1.B. TRABALHO LABORATORIAL

III.1.B.1. Amostras Geológicas

III.1.B.1.a. Análise Sedimentológica

Todos os ensaios laboratoriais de cariz sedimentológico foram efectuados no Laboratório de Processos Costeiros, no Departamento de Geologia da Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa. Previamente à execução de ensaios analíticos, as amostras geológicas foram congeladas e posteriormente liofilizadas, o que permitiu a determinação do seu teor em água.

A análise textural de cada amostra consistiu em peneiração por via húmida utilizando um crivo de 63 μm (4 ϕ), separando a fracção grosseira (balastros e areias, >63 μm) da fracção fina (vasa, <63 μm). Quando a fracção grosseira correspondeu a uma percentagem superior a 40 % da amostra total, efectuou-se a sua granulometria usando uma série de crivos de -3 a 4 ϕ , com intervalos de 0,5 ϕ , agitada mecanicamente durante 15 minutos. A análise granulométrica da fracção fina foi realizada por difracção de um feixe laser, através do sedimentógrafo Malvern Mastersize 2000, permitindo quantificar percentualmente as partículas da dimensão dos siltes (63 - 4 μm) e das argilas (<4 μm). As classes granulométricas do sedimento apresentadas ao longo da dissertação encontram-se de acordo com a escala de Udden-Wentworth (Wentworth, 1922). A classificação do sedimento do ponto de vista textural e das condições hidrodinâmicas do ambiente deposicional foi realizada com base na proporção areia/vasa estabelecida por Flemming (2000) e Pejrup¹ (1988) (Figura III. 9). Para se classificar texturalmente a fracção grosseira determinaram-se os parâmetros estatísticos de Folk & Ward (Friedman & Sanders, 1978) – média gráfica (Mz), desvio padrão (σ_1), assimetria (Sk) e curtose (Kg).

A componente orgânica do sedimento foi avaliada por diferença ponderal através da queima numa mufla Lenton (Thermal Designs) de 2 g de amostra, durante 2 horas a 500 °C.

¹ Relativamente ao Diagrama de Pejrup não existe uma terminologia descritiva que lhe esteja associada. A proporção de argila na fracção fina (<63 μm) é utilizada para definir diferentes fácies deposicionais estuarinas, uma vez que a flocculação dos sedimentos em suspensão é fortemente influenciada pela turbulência da água, existindo quatro grupos hidrodinâmicos (I a IV) ilustrativos do nível energético que condicionou a deposição do sedimento; o grupo I corresponde a condições hidrodinâmicas muito calmas e raramente existentes em estuários, existindo um aumento progressivo do nível energético relativamente aos restantes grupos. Cada um desses grupos é subdividido do ponto de vista textural com base no conteúdo em areia em quatro classes texturais de A a D. Deste modo, obtêm-se 16 classes texturais, identificadas por uma letra e um número romano, correspondendo a classe A-IV ao regime energético mais intenso, e a classe D-I ao regime hidrodinâmico mais calmo. Por exemplo, sedimentos correspondentes ao grupo o grupo B-II são constituídos por 50 a 90 % de areia depositada em condições hidrodinâmicas muito calmas, enquanto os sedimentos classificados como C-IV possuem entre 10 e 50 % de areia depositada sob condições hidrodinâmicas mais intensas (Pejrup, 1988).

A determinação do teor em carbonato de cálcio foi efectuada através do método gasométrico, com recurso a um calcímetro EIJKELKAM e de acordo com a norma fornecida pelo fabricante, após a realização de um teste expedito de avaliação qualitativa da presença desta componente no sedimento. Este teste consiste no ataque de ~1 g de sedimento com 1 ml de ácido clorídrico (4 mol l^{-1}), e de acordo com a intensidade e o tempo da reacção de efervescência infere-se a quantidade de sedimento necessária para a realização da calcimetria. Em situações que a reacção de efervescência não é observável não se procede à realização do ensaio.

O pH do sedimento foi determinado através do método potenciométrico de acordo com a especificação LNEC E203: *Solos – Determinação do pH* (LNEC, 1967), com recurso a um medidor WTW-inoLab, modelo pH 730. Para classificar os sedimentos de acordo com o pH recorreu-se à escala de Pratolongo (Costa, 1991).

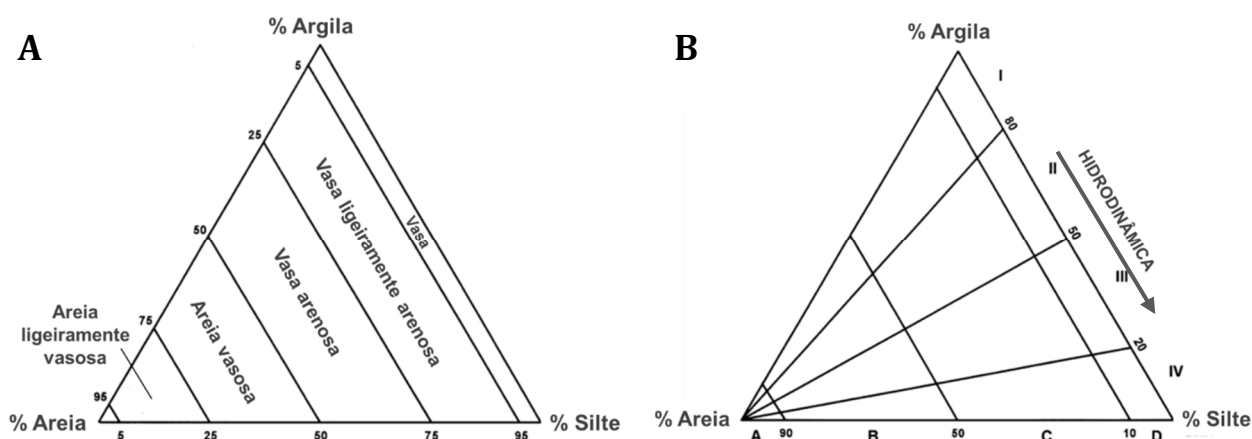


Figura III. 9 – Diagramas ternários de classificação textural dos sedimentos **(A)** e de condições hidrodinâmica **(B)** do meio deposicional desses sedimentos, em função do rácio areia/vasa, propostos por Flemming (2000) e Pejrup (1988), respectivamente.

III.1.B.1.b. Análise Geoquímica

A análise elementar dos sedimentos que constituem a sondagem ALC-S (Capítulo IV) e dos sedimentos superficiais do estuário do Sado, que constituem os perfis ALC-S, FAR-S, CAR-S e TRO-S e a malha CAR-M (Capítulo V), foi realizada por espectrometria de fluorescência de raios X dispersiva de energias (EDXRF – *Energy Dispersive X-Ray Fluorescence*) no actual Centro de Ciências e Tecnologias Nucleares, Campus Tecnológico e Nuclear do Instituto Superior Técnico – Universidade de Lisboa, que permitiu a quantificação de um total de 18 elementos químicos (Al, Si, S, Cl, K, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Rb, Sr, Zr, Nb e Pb). A instrumentação e as condições analíticas aplicadas, assim como o procedimento de preparação da amostra e de análise quantitativa encontram-se detalhados em Moreira (2006), Cardoso (2008) e Araújo *et al.* (2003). A qualidade do método analítico foi assegurada pela análise química, em

simultâneo com as amostras em estudo, de dois Materiais de Referência Certificados - SRM 2704 e SRM 1646 ou GSD-9 (Tabela III. 2), cuja matriz se assemelha ao sedimento em análise, estabelecendo-se a exactidão e a precisão (ou reprodutibilidade)² de cada conjunto de amostras.

Tabela III. 2 – Materiais de Referência Certificados utilizados na análise elementar de amostras geológicas por EDXRF no actual Centro de Ciências e Tecnologias Nucleares, Campus Tecnológico e Nuclear do Instituto Superior Técnico – Universidade de Lisboa.

REFERÊNCIA	DESIGNAÇÃO	FONTE
SRM 2704	<i>Sedimento do Rio Buffalo</i>	NIST – <i>National Institute of Standards and Technology</i> (Estados Unidos da América)
SRM 1646	<i>Sedimento estuarino</i>	
GSD-9	<i>Sedimento fluvial</i>	IGGE - <i>Institute of Geophysical and Geochemical Exploration</i> (China)

O erro quanto à exactidão da análise química dos sedimentos que constituem a sondagem ALC-S relativamente ao material certificado SRM 2704 apresenta um valor máximo para o Ni de aproximadamente 11 %; porém para os restantes elementos quantificados o erro não excede os 5 %. Quanto ao material certificado SRM 1646, o erro é ≤ 12 %, com excepção para o K, o Cu e o Pb em que ronda os 22 - 25% (Anexos I. 1 e 2). A precisão é caracterizada por um valor menor ou igual a 9, com excepção para o Mn ($s = 32$) relativamente ao material certificado SRM2704.

O conjunto de análises químicas para averiguação do conteúdo elementar das amostras superficiais recolhidas no Outono de 2005 e na Primavera de 2006, ao longo de perfis estabelecidos nas principais áreas intermareais do estuário do Sado, apresenta de um modo geral um erro < 8 %, excepto para o Al, Cu e Zn (10 – 19 %) relativamente ao GSD-9, e uma precisão melhor que 9 e 5 relativamente ao SRM-2704 (exceptuam-se o Cr ($s = 11$) e o Mn ($s = 28$)) e ao GSD-9 (excepto o Mn com uma precisão de 25) (Anexos I. 3 e 4), respectivamente.

A análise química do total de 121 amostras de sedimento superficial colhidas ao longo de uma malha regular (CAR-M) no alto sapal da Carrasqueira exhibe uma exactidão caracterizada por erros inferiores ou iguais a 6 ou 11 % relativamente ao SRM 2794 e SRM 1646, respectivamente. Exceptuam-se o K e o

² A exactidão do método analítico é o parâmetro que expressa a similaridade entre os valores medidos e os valores certificados pelo laboratório de referência, sendo determinada através do cálculo do erro da análise; enquanto a precisão do método analítico, fornecida pelo desvio-padrão (s) dos teores elementares para as diversas medições efectuadas (n) sob as mesmas condições de análise, estabelece a reprodutibilidade dessas medições (i.e. a concordância entre os resultados das diversas medições efectuadas). Expressam-se matematicamente por

$$\text{Erro (\%)} = \left| \frac{[\text{elemento}]_{\text{medida}} - [\text{elemento}]_{\text{certificada}}}{[\text{elemento}]_{\text{certificada}}} \right| \times 100 \quad \text{e} \quad s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n}}, \text{ respectivamente;}$$

e quanto menor for o valor obtido mais exacto e preciso é o método analítico, sendo de um modo geral considerados como aceitáveis valores inferiores a 10 %.

Cu que para o último material de referência exibem erros de 22 e 28 %, respectivamente. De um modo geral a precisão é melhor que 9, inclusive, com excepção para o Mn cujas medições no SRM 2704 apresentam um desvio padrão de 21 % (Anexos I. 5 e 6).

As amostras de sedimento superficial presentes na tabela III.3 foram analisadas do ponto de vista da sua composição elementar no laboratório ActLabs (Canadá) (ver Capítulo VI), através dos pacotes de análise *4Lithores* e *4B1*. Foram determinadas as concentrações de 48 elementos através da aplicação de diversas técnicas analíticas: *aqua regia - mass spectrometry* (AR-MS – Li, Cu, Zn, Ag, Cd e Au), *fusion - mass spectrometry* (FUS-MS – Ni), *fusion - inductively coupled plasma* (FUS-ICP – Be, Na, Mg, Al, Si, K, Ca, Sc, Ti, V, Mn, Sr, Ba), *total digestion - inductively coupled plasma* (TD-ICP – Cr, Co, Ni, As, Rb, Zr, Nb, Mo, Sn, Cs, Hf, Ta, W, Pb, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) e *flow injection mercury system* (HG-FIMS – Hg). Na tabela III.4 estão presentes os materiais de referência utilizados na avaliação da qualidade analítica de cada metodologia aplicada. A análise por AR-MS apresenta erros muitos variáveis para os 6 elementos medidos consoante o material de referência aplicado (Anexo I. 7); para o Cu e para o Zn o erro nunca excede os 3 %, mas no caso do Li e do Cd é sempre superior a 10 %. Os elementos determinados por FUS-MS e FUS-ICP apresentam, de um modo geral, uma exactidão associada a um erro ≤ 10 % (Anexos I. 8 a 10). O Ni, único elemento, medido por TD-ICP, exhibe um erro entre 5 e 11%, enquanto as concentrações de Hg, medidas por HG-FIMS, exibem um erro de 2 – 3 % (Anexo I. 7). Sempre que foram efectuados ensaios em branco, de modo a averiguar a eventual ocorrência de contaminação no decorrer de todo o processo analítico, as concentrações elementares apresentaram valores abaixo do limite de detecção da respectiva técnica analítica.

Os sedimentos estudados do ponto de vista isotópico (Tabela III. 3) foram analisados no Laboratório Químico (sala limpa) do Centro de Pesquisas Geocronológicas (CPGeo) da Universidade de São Paulo. Para tal, as amostras (fracção total e minerogénica (após remoção dos carbonatos de cálcio com HCl a 10 %)) foram preparadas de acordo com os protocolos internos desse centro de investigação (Anexo II) e as razões isotópicas de Sr ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) e Nd ($^{146}\text{Sr}/^{144}\text{Sr}$) determinadas através de TIMS (*Thermal Ionization Mass Spectrometry*). As razões isotópicas de Sr foram normalizadas para o valor de $^{86}\text{Sr}/^{88}\text{Sr} = 0,1194$, e a exactidão analítica foi assegurada através da análise Material de Referência Certificado NBS-987, do actual NIST, que apresentou um valor de $0,71027 \pm 0,00016$. A estimativa da contaminação introduzida ao longo do procedimento experimental foi efectuada com recurso a uma amostra de branco, que exibiu um teor em Sr de 579 pg. As amostras descarbonatadas recolhidas no alto sapal do Rosário (Estuário do Tejo) no Outono de 2005 e na Primavera de 2006, designadas por ROS-T P6, foram analisadas posteriormente às restantes, e a medição do Material de Referência Certificado NBS-987 e da amostra de branco devolveu valores de $^{146}\text{Sr}/^{144}\text{Sr}$ e de Sr de $0,710252 \pm 0,000025$ e 262 pg, respectivamente. As razões isotópicas de Nd foram normalizadas para o valor $^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = 0,7219$, resultando num valor de $0,511844 \pm 0,000016$ para o Material de Referência

Certificado La Jolla JNdi-1, dos Serviços Geológicos do Japão, e a análise da amostra de branco indicou a existência de 120 pg de Nd.

Tabela III. 3 – Amostras geológicas (sedimentos superficiais de ambientes intermareais) submetidos a análise elementar e isotópica.

ESTUÁRIO	LOCAL DE AMOSTRAGEM	REFERÊNCIA	AMBIENTE	DATA DE AMOSTRAGEM
Tejo	Rosário	ROS-T P1	Raso de maré	Outono de 2005
		ROS-T P6	Alto sapal	Primavera de 2006
		ROS-T BS	Baixo sapal	Verão de 2007
	Sítio das Hortas	SH	Raso de maré distal	Verão 2007
Sado	Faralhão	FAR-S P0	Raso de maré	
		FAR-S P4	Baixo sapal	Outono de 2005
		FAR-S P6	Alto sapal	Primavera de 2006

Tabela III. 4 – Materiais de Referência Certificados utilizados na análise elementar de amostras geológicas por diferentes técnicas analíticas no ActLabs (Canadá).

REFERÊNCIA	DESIGNAÇÃO	FONTE
DNC-1	Dolerito	
GXR-1	Jasperóide	
GXR-2	Solo	
GXR-4	Depósito de cobre-pórfiro de Mill Heads	USGS – <i>United States Geological Survey</i> (EUA)
GXR-6	Solo (Horizonte B)	
MAG-1 (Depleted)	Sedimento marinho	
W-2	Diabase	
LKSD-3	Sedimento lacustre	
SY-2	Sienito	<i>Natural Resources Canada</i>

Adicionalmente, duas amostras da coluna sedimentar ALC-S, com um centímetro de espessura, foram datadas, recorrendo à determinação radiométrica de ^{14}C por espectrometria de massa (AMS – Accelerated Mass Spectrometry) no laboratório Beta Analytic Inc. (Estados Unidos da América).

III.1.B.2. Amostras Biológicas

Os espécimes de *Spartina maritima* foram subdivididos de acordo com a sua morfologia externa em raízes, rizomas, caules e folhas, obtendo-se um total de 8 subamostras biológicas de origem vegetal. Cada subamostra, previamente à sua análise geoquímica, foi seca durante 48h em estufa a 60°C.

Aos indivíduos de *Scrobicularia plana*, após o seu descongelamento, foram removidas as valvas. Posteriormente, a respectiva parte mole foi dividida em pé, músculo adutor e vísceras (3 subamostras biológicas de origem animal). As subamostras dos 59 indivíduos foram colocadas em recipientes plásticos descontaminados, e posteriormente liofilizadas para remover o conteúdo em água da parte edível.

A análise elementar das amostras biológicas foi efectuada no laboratório ActLabs (Canadá), com base no pacote analítico *2F - Vegetation Unashed*, tendo sido detectados 46 elementos químicos (Li, Be, Na, Mg, K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Rb, Sr, Zr, Nb, Mo, Ag, Cd, Cs, Ba, Hf, Ta, W, Au, Hg, Pb, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb e Lu) através de *high resolution - inductively coupled plasma - mass spectrometry* (HR-ICP-MS). O Material de Referência Certificado SRM 1575a do NIST, para elementos vestigiais em agulhas de pinheiro da espécie *Pinus taeda*, provenientes da Carolina do Norte (Estados Unidos da América), foi analisado para propósitos de qualidade analítica das amostras biológicas. Relativamente a um total de 9 elementos, a exactidão é expressa por um erro inferior a 9 %, com excepção para o Ca (22 %); a precisão apresenta valores mais elevados (precisão mais baixa) para o Rb (47 %), Ca (12,5 %) e Cu (12,5 %), sendo para os restantes elementos inferior a 1 % (Anexo I. 11).

A determinação da assinatura isotópica em estrôncio ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) dos diferentes tecidos de *Spartina maritima* e *Scrobicularia plana* também foi efectuada por espectrometria de massa no Centro de Pesquisas Geocronológicas (CPGeo) da Universidade de São Paulo, após a adaptação dos protocolos internos de preparação de amostras para análise isotópica (Anexo II). A razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ das amostras biológicas foi determinada contemporaneamente à das amostras geológicas, e consequentemente os dados de qualidade analítica são os já referidos suprajacentemente.

III.2. Referências Bibliográficas

- Araújo, M.F.; Conceição, A.; Barbosa, T.; Lopes, M.T. & Humanes, M. (2003). Elemental composition of marine sponges from the Berlengas Natural Park, Western Portuguese Coast. *X-Ray Spectrometry*, 32(10), 428–433.
- Cardoso, R. (2008). *Estudo geoquímico e sedimentológico de ambientes estuarinos do litoral Português: Lima, Tejo e Mira*. Dissertação de Mestrado, Universidade de Lisboa, 181p.
- Costa, J.B. (1991). *Caracterização e Constituição do solo*. Fundação Calouste Gulbenkian, 527p.
- Ferreira, R.M.C. (2007). *Caracterização geoambiental do Sítio da Carrasqueira (Estuário do Sado)*. Dissertação de Mestrado, Universidade de Lisboa, 276p.
- Flemming, B. (2000). A revised textural classification of gravel-free muddy sediments on the basis of ternary diagrams. *Continental Shelf Research*, 20(10-11), 1125–1137.
- Freitas, M.C.; Andrade, C.; Cruces, A.; Munhá, J.; Sousa, M. J.; Moreira, S.; Jouanneau, J. M. & Martins, L. (2008). Anthropogenic influence in the Sado estuary (Portugal): A geochemical approach. *Journal of Iberian Geology*, 34(2), 271–286.
- Friedman, G.M. & Sanders, J.E. (1978). *Principles of sedimentology*. John Wiley and Sons, 792p.

LNEC (1967). *Especificação E203: Solos – Determinação do pH*. Documentação normativa, 2p.

Moreira, S. (2006). *Caracterização geoquímica de sedimentos lagunares e estuarinos do SW alentejano*. Relatório da disciplina de Estágio do CEPGA, Departamento de Geologia, Faculdade de Ciências, Universidade de Lisboa, 101p.

Moreira, S.; Escarducha, T. & Pacheco, T. (2005). *Caracterização geoambiental do Sapal da Malha da Costa*. Relatório da disciplina de Projecto da Licenciatura em Geologia Aplicada e do Ambiente, Departamento de Geologia, Faculdade de Ciências, Universidade de Lisboa, 101p.

Pejrup, M. (1988). The triangular diagram used for classification of estuarine sediments: a new approach. In: P. L. de Boer; A. van Gelder & S. D. Nio (Eds), *Tide-influenced sedimentary environments and facies*. Reidel Publishing, 289–300.

Sousa, M.J.F. (2006). *Contribuição para a caracterização geoambiental dos sapais do Estuário do Sado - Aplicação experimental no ensino da geologia*. Dissertação de Mestrado, Universidade Nova de Lisboa, 309p.

Wentworth, C.K. (1922). A Scale of Grade and Class Terms for Clastic Sediments. *Journal of Geology*, 30(5), 377-392.

CAPÍTULO IV – Estudo dos ambientes intermareais do Estuário do Sado – abordagem à mesoescala temporal

IV.1. INTRODUÇÃO

Desde o início da civilização humana que o Homem tem modificado o ambiente; de tal modo que, para enfatizar a influência antropogénica a grande escala no ambiente, isto é, nos processos físicos, químicos e biológicos, foi introduzido na literatura científica um novo termo – *Antropocénico* (Crutzen, 2002), resultante da combinação das palavras de origem grega *anthropos*- (“ser humano/ Homem”) e *-kainos* (“novo”) (Crutzen & Stoermer, 2000). Apesar de não existir uma data estabelecida para o início deste período, o qual não corresponde a uma Época ou Era Geológica, é consensual que o aumento dinâmico da actividade humana (ou antrópica) e introdução de grandes quantidades de contaminantes no meio ambiente se iniciou no virar do séc. XVIII, coincidindo com o início da Revolução Industrial na Grã-Bretanha; gerando, em zonas industriais e nas proximidades de áreas densamente povoadas, o enriquecimento das águas superficiais, sedimentos e solos em diversos elementos. Coincidentemente iniciou-se a produção de dióxido de carbono e de metano, e as taxas de emissão destes gases de efeito estufa provocaram a modificação das suas composições na atmosfera (Ruddiman, 2003). Deste modo, o início do *Antropocénico* também se encontra assinalado nos primeiros sinais de aumento global do dióxido carbono e metano existente no ar aprisionado nos gelos polares recolhidos em sondagens (Crutzen, 2002).

Os metais podem ser libertados para o ambiente aquático em resultado de processos naturais, através da meteorização das rochas aflorantes, da decomposição biológica e de actividades humanas. Uma vez que os metais tendem a criar fortes ligações com a superfície das partículas, em sistemas fluviais/estuarinos o transporte e deposição desses elementos encontra-se intimamente associado ao de sedimentos de granulometria fina; deste modo, independentemente da sua origem, quando entram no meio aquático os metais vão contribuir para a composição do material em suspensão que posteriormente será depositado nos sedimentos de fundo, que funcionam como reservatório de metais (Olsen *et al.*, 1982; Scheidegger *et al.*, 1997). Este processo de adsorção-deposição faz com que os sedimentos contenham um registo das condições ambientais contemporâneas à sua deposição, uma vez que os metais apresentam uma taxa de difusão extremamente baixa, permanecendo praticamente imóveis desde o momento da sua deposição (Fukue *et al.*, 1999). Assim, variações das concentrações de metais em profundidade reflectem modificações ambientais ao longo do tempo; e deste modo, o estudo do perfil vertical do conteúdo metálico de uma coluna sedimentar é uma excelente ferramenta para estabelecer os efeitos dos processos naturais e antropogénicos em meios deposicionais aquáticos

(Valette-Silver, 1993; Rosales-Hoz *et al.*, 2003; Viguri *et al.*, 2007; Harikumar & Nasir, 2010; Silva, 2013), porque ao providenciar o registo de diversas influências sobre um sistema aquático ao longo de extensos períodos de tempo, permite identificar contributos históricos, tendências e flutuações temporais dos metais existentes (Spencer *et al.*, 2003).

O estudo de sedimentos como registo histórico das concentrações de metais e respectivas alterações no ambiente ao longo do tempo requer a determinação de uma cronologia absoluta ou de taxas de sedimentação (Cundy *et al.*, 1997; Hornberger *et al.*, 1999). De modo a garantir que uma coluna sedimentar apresenta uma cronologia fiável para a reconstrução histórica dos contributos metálicos de um ambiente aquático, o material amostrado deverá estar relativamente imperturbado, ser de granulometria predominantemente fina, rico em minerais argilosos, passível de ser datado, apresentar taxas de sedimentação razoavelmente elevadas ($>0,3 \text{ cm ano}^{-1}$), e não se deverá ter verificado redistribuição significativa dos metais através de processos de mistura e/ou diagenéticos. Estas condições têm sido verificadas em sapais, motivo pelo qual colunas sedimentares obtidas nestes ambientes têm sido utilizados com sucesso na reconstrução da cronologia de contaminantes em vários locais costeiros (Cundy *et al.*, 1997).

Nos sapais depositam-se sedimentos de granulometria essencialmente fina, ricos em minerais argilosos, e consequentemente com grande capacidade de adsorção; devido à sua posição no domínio intermareal, são ambientes estáveis e vegetados, apresentando um denso sistema de raízes que os torna menos susceptíveis a perturbações pós-deposicionais comparativamente aos rasos de maré adjacentes (Cundy *et al.*, 1997). Assim sendo, os sapais que se encontram em acreção, devido a funcionarem como repositórios de contaminantes, podem providenciar um registo químico da actividade antrópica e do contributo de contaminantes para o meio aquático de relativa alta resolução na ausência de perturbações posteriores do sedimento (McCaffrey & Thomson, 1980 *in* Cundy & Croudace, 1995). Contudo, a reconstrução do registo histórico de contaminação pode ser difícil se o sinal do contributo do metal não foi preservado devido a remobilização ou processos diagenéticos. Os sedimentos que constituem os sapais podem ser remobilizados em resultado de processos de bioturbação, reposicionamento de canais e erosão lateral do próprio sapal (Chen *et al.*, 1986); sendo a mobilização de metais vestigiais nos sedimentos de sapal favorecida, de acordo com Zwolsman *et al.* (1993), pelos seguintes factores: (1) presença de uma camada superior oxidante; (2) acidificação da camada superior devido à oxidação de sulfuretos de ferro e matéria orgânica, (3) valores de salinidade elevados na água intersticial junto à superfície devido à dissecação do sedimento; (4) e alterações periódicas de ambiente oxidante para redutor aquando da inundação.

Diversos estudos têm sido efectuados para avaliar a variação da concentração de metais ao longo de colunas sedimentares recentes; destacando-se alguns dos trabalhos efectuados em Portugal em lagunas, estuários e na plataforma continental, em que foi efectuada a avaliação da influência antrópica do

respectivo meio – Araújo *et al.*, 2002 (NW da plataforma continental portuguesa); Moreira, 2006 (Lagoa de Santo André); Corredeira *et al.*, 2008 (SE da plataforma continental portuguesa); Freitas *et al.*, 2008 (estuário do Sado); Mil-Homens *et al.*, 2008 (plataforma continental - *offshore* do rio Lis); Gonçalves & Azevêdo, 2010 (planície aluvial do rio Tejo intermédio); Pastorinho *et al.*, 2010 (canais da Ria de Aveiro) e González-Vila *et al.*, 2013 (estuário do Guadiana).

IV.2. AVALIAÇÃO DA CONTAMINAÇÃO DE SEDIMENTOS POR METAIS EM AMBIENTES ESTUARINOS

Desde a Revolução Industrial que a produção de substâncias químicas e sua entrada no meio ambiente levou a um enriquecimento de muitos elementos nas águas superficiais, sedimentos e solos, especialmente nas imediações de áreas industriais; este facto suscitou, nas últimas décadas, uma maior preocupação por parte de cientistas, decisores políticos e cidadãos (Hou *et al.*, 2009) com a preservação dos recursos naturais e com potenciais efeitos nefastos resultantes de situações de contaminação (Li *et al.*, 2000). O conceito de contaminação está relacionado com a ocorrência de um determinado elemento (ou composto) numa determinada matriz ambiental em teor superior ao estabelecido como valor de fundo (ou *background*) geoquímico; porém, se da presença desse metal (ou composto) advirem efeitos biológicos adversos, o fenómeno designa-se de poluição, e para se averiguar desta última situação é imprescindível a realização de testes ecotoxicológicos (Chapman, 2007).

Actualmente os sistemas fluviais/estuarinos, especialmente aqueles junto aos quais se desenvolvem centros populacionais e industriais, estão entre os ambientes naturais mais impactados pelas atividades antrópicas (urbanas, agrícolas e industriais). As concentrações de metais encontradas em sedimentos estuarinos podem refletir um processo de contaminação recente, bem como contaminações ocorridas ao longo do histórico de ocupação e desenvolvimento da área de drenagem; e uma vez que as diversas camadas de sedimento funcionam como registos históricos dos valores de fundo geoquímico e da acumulação de metais induzida pelo Homem, é fundamental a diferenciação entre o contributo geogénico (*background* geoquímico) e antrópico de metais para o sedimento.

O estabelecimento dos valores de fundo geoquímico de um dado elemento vestigial num sistema específico, é um factor importante na avaliação do grau de contaminação/enriquecimento porque, ao funcionar como um nível de referência que permite estimar a extensão da contaminação, poderá ajudar gestores de risco ambiental na iniciação de acções de remediação. Porém, é preciso ter em conta que as concentrações elementares nos sedimentos resultam da combinação complexa de elementos de origem natural e antrópica, e é influenciada por factores como o tipo (ou tipos) de fonte natural, a granulometria e a composição do material, que devem ser tidos em conta de modo a evitar a sub- ou sobrestimação das concentrações de fundo geoquímico.

No que diz respeito a esta temática, importa aprofundar duas questões associadas à necessidade (1) de sistematização da terminologia, uma vez que valor de fundo geoquímico e termos associados são diferentemente entendidos e utilizados por diferentes autores, e (2) da escolha de um método único para a sua determinação em problemáticas de cariz ambiental (Gałuszka, 2007).

IV.2.A. Revisão do conceito de valor de fundo geoquímico – definições e termos associados

É comum encontrar o termo valor de fundo (ou *background*) geoquímico na literatura científica, sem que lhe esteja associada uma definição precisa, sendo o significado mais comum relativo a “um intervalo natural de valores para um determinado meio não influenciado por actividades antrópicas”, possibilitando a distinção dos contributos antropogénicos (contaminação) da concentração natural dos elementos (origem geogénica e/ou biogénica) em diferentes amostras ambientais (Gałuszka, 2007). Porém, a primeira aplicação do conceito de valor de fundo geoquímico foi em prospecção mineral como “a abundância natural de um elemento nos materiais terrestres não mineralizados”¹ (Hawkes & Webb, 1962 *in* Gałuszka & Migaszewski, 2011), de modo a diferenciar concentrações elementares naturais e anomalias, que podem ser indicativas da ocorrência de mineralizações. Outra definição é a de “concentração natural de um determinado elemento em um material sobre investigação tal como rocha, solo, plantas, e águas”² (Bates & Jackson, 1984 *in* Gałuszka & Migaszewski, 2011); em outras palavras, é o nível de referência acima do qual as concentrações elementares presumivelmente representam mineralização na área de estudo.

Nas últimas décadas, o conceito de valor de fundo geoquímico foi adoptado e extrapolado para as ciências ambientais, tendo havido uma ampliação do seu significado e da sua aplicação a matrizes ambientais (Matschullat *et al.*, 2000; Reimann & Caritat, 2000; Reimann & Garrett, 2005). Contudo, o facto de este termo ser compreendido e aplicado de forma variada em estudos de cariz ambiental, conduziu ao surgimento de uma panóplia de variantes (sintetizadas em Reimann & Garrett (2005) e Gałuszka (2007)) e à geração de alguns equívocos relativamente à compreensão deste e de outros termos relacionados.

Consequentemente, desde o início do séc. XXI, foram produzidos diversos artigos de revisão desta temática (*e.g.* Matschullat *et al.*, 2000; Reimann & de Caritat, 2005; Reimann & Garrett, 2005; Gałuszka, 2007; Gałuszka & Migaszewski, 2011), tendo surgido a seguinte definição de valor de fundo geoquímico para uso em ciências ambientais – “uma medida relativa para distinguir entre concentrações naturais de

¹ Tradução adaptada de “the normal abundance of an element in barren earth material”.

² Tradução adaptada de “the normal concentration of a given element in a material under investigation such as rock, soil, plants, and water”.

*elementos ou compostos e concentrações com influência antropogénica em conjuntos de amostras*³ (Matschullat *et al.*, 2000). Posteriormente, Gałuszka (2006 *in* Gałuszka, 2007) propôs como definição de valor de fundo geoquímico *“uma concentração “natural” teórica de uma substância em uma amostra (ou meio) ambiental específica (o), considerando a sua variabilidade espacial e temporal”*⁴. Assim sendo, este termo não é só aplicado a rochas, minerais e sedimentos, mas também a água, atmosfera e plantas, apesar dos diversos constrangimentos associados à selecção de amostras específicas (Matschullat *et al.*, 2000; Reimann & Garrett, 2005).

Em ciências ambientais como na prospecção mineral, é essencial o conhecimento das concentrações elementares típicas para uma área, estando a diferença directamente relacionada com a fonte da anomalia geoquímica em questão. Nos métodos de prospecção mineral, o objectivo é o conhecimento da distribuição das anomalias geoquímicas, uma vez que estas são fundamentais na procura e identificação de novos depósitos minerais; deste modo, a origem dessas anomalias não é importante, centrando-se o interesse na possibilidade do uso da(s) anomalia(s) registada(s) na procura de depósitos minerais exploráveis. Porém, em estudos de cariz ambiental o objectivo principal consiste em descobrir a influência antropogénica no ambiente, manifestada pela presença de uma “anomalia antropogénica” (Selinus & Esbensen, 1995), sendo vital a diferenciação entre fontes dos contaminantes de origem geogénica e de origem humana.

Outra importante diferença entre estas duas abordagens, está relacionada com os diferentes elementos que têm que ser tidos em conta: aquando da procura de novos depósitos de minerais, são essencialmente os constituintes de minérios, como o Au, a Ag ou elementos traçadores como o As, o Bi, ou o Sb; na realização de estudos de cariz ambiental, são maioritariamente os constituintes de contaminação/poluição antropogénica como o Cd, Pb, Hg, ou Zn.

Há ainda que mencionar a existência de dois termos relacionados com o de valor de fundo geoquímico, que são frequentemente utilizados como sinónimos deste termo, sendo esse uso injustificado – valor-limiar (“threshold value”) e valor de base (“baseline”). Enquanto o primeiro equivale ao limite superior de um intervalo de valores de fundo geoquímico, o segundo corresponde às concentrações existentes num período de tempo num sistema ambiental, ou material de interesse (Lee & Helsel, 2005). Também é comum na literatura científica estudos para a determinação de valores de base, muitas vezes incorrectamente referidos como valores de fundo geoquímico, sendo de especial interesse uma vez que caracterizam o presente estado de um determinado ambiente, geralmente já influenciado pelo Homem,

³ Tradução adaptada de “a relative measure to distinguish between natural element or compound concentrations and anthropologically-influenced concentrations in real sample collectives”.

⁴ Tradução adaptada de “geochemical background is a theoretical “natural” concentration of a substance in a specific environmental sample (or medium), considering the spatial and temporal variables, which may be determined with direct, indirect, and integrated methods.”

funcionado como referência para alterações passíveis de ocorrer no futuro e que possam ser identificadas em futuras monitorizações decorrentes de estudos ambientais.

IV.2.B. Metodologias para o estabelecimento de valores de fundo geoquímico

De acordo com o conceito de valor de fundo geoquímico em ciências ambientais, os resultados das análises químicas são utilizados para detectar e aferir o grau de contaminação antrópica. Apesar de não existir um consenso geral entre geoquímicos no modo como este deve ser estabelecido, na maioria dos métodos aplicados, as anomalias antrópicas são entendidas como o enriquecimento das amostras ambientais em determinado elemento ou composto, e a falta de tais anomalias é considerada como valor de fundo geoquímico. O valor de fundo geoquímico pode ser determinado por métodos directos, indirectos ou integrados.

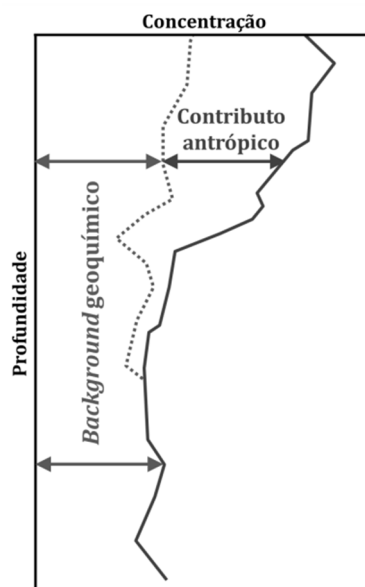


Figura IV. 1 – Esquematização da variação das concentrações de valor de fundo (ou *background*) geoquímico em profundidade ao longo de uma coluna sedimentar (adaptado de Fukue *et al.*, 2006).

O método directo (também designado por geoquímico ou empírico) baseia-se na distinção ao longo de uma coluna sedimentar entre as concentrações de um dado metal sem influência humana e as concentrações anómalas que surgem devido a contributos antrópicos (Figura IV. 1). Usando esta abordagem para uma avaliação da contaminação, é possível estabelecer um valor de fundo geoquímico local para cada sondagem, que genericamente corresponde à média, mediana ou, idealmente, ao intervalo das concentrações mais baixas do elemento alvo, que geralmente ocorrem nas amostras dos níveis mais profundos e menos impactados da sondagem (Horckmans *et al.*, 2005).

Se os sedimentos apresentarem uma mineralogia e textura similar, este método permite uma comparação realística entre as concentrações pristinas do sedimento na zona inferior da coluna sedimentar com os sedimentos similares mas não contaminados das camadas superiores, uma vez que todos terão percorrido um ciclo semelhante de intemperismo, erosão e transporte com sedimentação final sob condições salinas no caso de um estuário dominado pela maré, como é o caso do estuário do Sado. A selecção das amostras que exibem concentrações baixas de um dado metal para a definição do seu valor de fundo geoquímico deverá ser efectuada por inspecção da tendência da variação das concentrações na secção inferior da sondagem. Aí tipicamente o perfil vertical de variação da

concentração do metal em estudo tende para uma linha vertical relativamente uniforme; porém, a profundidade até à qual ocorre esta tendência, pode variar em função de cada metal e da localização da sondagem. Assim sendo, a selecção de amostras consideradas como representativas do valor de fundo geoquímico local deverá ser efectuada sondagem a sondagem e tendo em atenção a variação vertical da concentração de cada metal, em vez de ser baseada na média de todas as amostras abaixo de uma determinada profundidade (Abraham & Parker, 2008).

De um modo geral, ao longo de uma coluna sedimentar recolhida num local afastado das principais fontes de contaminação, o padrão histórico em metais vestigiais é marcado por um aumento inicial das suas concentrações no início do séc. XIX e que se acentua no séc. XX, sendo o pico geralmente registado entre 1940 e 1970, ao qual se sucede uma diminuição das concentrações nas décadas posteriores. Ou seja, este padrão geral reflete o início e o crescimento da época industrial, e posteriormente a implementação de leis ambientais, tais como a proibição de chumbo como aditivo na gasolina. Contudo, na proximidade de fontes diretas de contaminação, a variação histórica das concentrações de metais pode ser muito diferente, refletindo a influência local das fontes de poluição (Conrad *et al.*, 2007).

Na Europa, a libertação de metais de origem antropogénica para o meio ambiente, que conduziu à modificação dos seus ciclos biogeoquímicos, iniciou-se em resultado do crescimento geral da população humana e da atividade industrial desde fases anteriores à Revolução Industrial (Valette-Silver, 1993); é prática comum que os resultados da análise química de amostras correspondentes ao período pré-industrial sejam geralmente considerados como representativos do verdadeiro valor de fundo geoquímico. Contudo, é preciso ter em conta que desde os tempos pré-históricos, o início da fundição primitiva de metais, o processo de aquecimento dos minérios, bem como a manufatura e queima de carvão, libertou quantidades substanciais de contaminantes para o ambiente, não sendo possível garantir que amostras pré-industriais sejam isentas de influência antrópica (Gałuszka, 2007).

A avaliação do contributo antrópico de metais para o sedimento é dificultada pelo facto de as concentrações de fundo geoquímico dependerem de diversos factores como as características das partículas (*e.g.*, dimensão do grão), capacidade de adsorção e substâncias presentes no meio ambiente, que ao variarem em profundidade conduzem a uma variação dos valores de fundo geoquímico (Fukue *et al.*, 2006). Em consequência desta variabilidade, o recurso a sedimentos profundos, teoricamente não afectados pela actividade humana, para estimar valores de fundo geoquímico tem sido criticado na literatura, uma vez que o enriquecimento/empobrecimento dos sedimentos em determinados elementos pode ser o reflexo das suas propriedades naturais (*e.g.*, presença de matéria orgânica ou de óxidos e hidróxidos de Fe-Mn) e não de variações temporais da concentração desses elementos (Reimann & de Caritat, 2005). Por estes motivos, a determinação do(s) valor(es) de fundo geoquímico através do método directo, requer um conhecimento especializado do comportamento geoquímico dos elementos em estudo e sobre as condições ambientais prevalecentes, incluindo a compreensão das

condições sedimentológicas e paleoambientais, que nem sempre são facilmente entendidas (Costa, 2007 *in* Rodrigues & Júnior, 2009).

Os métodos indirectos (ou estatísticos) usam técnicas gráficas ou computacionais para eliminar os *outliers* (valores anómalos) da distribuição dos dados da análise química, que corresponderão a concentrações elementares influenciadas antropicamente. De acordo com diversos autores, uma abordagem estatística é vantajosa devido a assentar numa metodologia objectiva, robusta e confiável para se obter valores de fundo geoquímico, permitindo a determinação imediata e precisa do limite acima do qual se inicia a anomalia antrópica. Existe uma ampla escolha de técnicas estatísticas passíveis de serem aplicadas, tais como o método Lepeltier, o “teste de valores anómalos- 4σ ”; a “técnica iterativa- 2σ ”, *box-plots*, a “função distribuição calculada”, a técnica de regressão e a curva de frequência relativa acumulada, que na sua maioria podem ser executadas com recuso a programas informáticos de fácil acesso e utilização (Lepeltier, 1969; Matschullat *et al.*, 2000; Nakić *et al.*, 2007). Todavia, durante o processamento dos dados para definição de valores de fundo geoquímico, estes métodos negligenciam a importância dos processos naturais que influenciam a distribuição dos elementos (ou compostos químicos) em matrizes ambientais, e não consideram a incerteza associada às etapas de tratamento da amostra, incluindo a amostragem, preparação e análise química das amostras (Galuszka, 2007). Na presente dissertação só serão explanados em detalhe, no subcapítulo correspondente, os métodos estatísticos aplicados.

Uma abordagem alternativa é a combinação dos dois métodos previamente apresentados, numa metodologia integrada, o que significa que as amostras não contaminadas da base da sondagem são sujeitas a cálculos estatísticos para remover potenciais *outliers*, apresentando como vantagem o facto de não existir a necessidade de um processamento de dados substancial, uma vez que as amostras da base da sondagem não deverão apresentar um grande número de *outliers* e consequentemente expressam a variabilidade geoquímica natural (*i.e.* sem influência humana).

IV.2.C. Avaliação da influência antropogénica (ou grau de contaminação) de metais em sedimentos depositados em ambientes aquáticos

Nas últimas décadas têm sido desenvolvidos diversos índices e directivas de avaliação da influência antrópica em sedimentos de ambientes aquáticos, em parte devido à necessidade de se dispor de uma ferramenta para interpretação das concentrações medidas numa amostra de sedimento que ajude investigadores, gestores ambientais e público em geral na averiguação da qualidade e/ou toxicidade dos sedimentos (Flück *et al.*, 2010). Na presente dissertação somente se vão aplicar os índices e as directrizes de qualidade do sedimento que surgem mais recorrentemente na literatura científica de

índole ambiental; contudo, a explicação e aplicação de outros índices e directrizes podem ser encontrados, por exemplo, em Caeiro *et al.* (2005), Alvarez-Guerra *et al.* (2007a) e Qingjie *et al.* (2008).

Na literatura actual de cariz ambiental é bastante comum o uso de Factores de Enriquecimento (F.E.) como indicador de interferência antrópica (Choi *et al.*, 2013; Jesus *et al.*, 2013; Mil-Homens *et al.*, 2013; Tajam & Kamal, 2013; Xia *et al.*, 2013), permitindo a quantificação e comparação do grau de contaminação em ambientes aquáticos. Porém, o modo como é actualmente aplicado o F.E. deturpa o seu conceito original, introduzido na década 70 do séc. XX, para discriminar entre fontes oceânicas, terrestres e atmosféricas de elementos em regiões remotas (*e.g.* em *offshore*, no Ártico, na Antártida); foi posteriormente expandido para uma multitude de meios terrestres nas proximidades de centros industriais e populacionais, com o intuito de efectuar a distinção entre elementos de origem natural e antropogénica (Reimann & de Caritat, 2005).

A aplicação de F.E.s é uma forma de relacionar os teores de um determinado elemento presente no sedimento com os teores desse mesmo elemento num material de referência, que pode ser expressa matematicamente pela seguinte equação:

$$F.E. = \left(\frac{C_i}{C_n} \right)_{amostra} / \left(\frac{C_i}{C_n} \right)_{referência} ;$$

sendo C_i a concentração de um dado elemento e C_n a concentração de um elemento normalizador, considerando-se que F.E.s abaixo de um determinado valor de corte reflectem processos naturais, mas se o excederem estamos perante a ocorrência de um fenómeno de enriquecimento.

Duce *et al.* (1975 *in* Reimann & de Caritat, 2005) consideraram que um elemento tem uma origem geogénica (ou natural) quando o seu F.E. se encontra próximo do valor unitário; ocorrendo enriquecimento (existência de fontes adicionais, não especificadas, do elemento na área de estudo) quando os valores deste factor são superiores à unidade, e diluição por outro tipo de material, como por exemplo carbonatos, se for inferior a 1. Em consequência da introdução da noção de amostras com ou sem enriquecimento em determinado elemento, com base num valor de corte para o F.E., tornou-se de extrema importância a escolha de um valor de referência apropriado; e surgiram diversas classificações relativas ao grau de enriquecimento dos sedimentos, com número de classes e valores-limite distintos (Reimann & de Caritat, 2005). Na presente dissertação, a classificação do grau de enriquecimento dos sedimentos, sintetizada na tabela IV. 1, tem por base a classificação de Sutherland (2000), e considera que valores de F.E. compreendidos entre 0,5 e 1,5 (inclusive), são indicativos de contributos associados à meteorização das litologias aflorantes (quando o F.E. é determinado com base nos valores de fundo geoquímico) ou indicam concentrações semelhantes ao material de referência utilizado. Valores de F.E. > 1,5 indicam que uma proporção do elemento em consideração provém de materiais não-crustais

(*e.g.* biota e/ou fontes de contaminação), e no caso de F.E. < 0,5 existe um empobrecimento desse elemento no sedimento (Zhang & Liu, 2002). Contudo, os resultados dos F.E. não devem ser criticamente confrontados com um valor-limite arbitrário, mas sim comparados de um modo relativo para uma determinada área e interpretados à luz de todos os processos físico-químicos.

Tabela IV. 1 – Classificação do grau de enriquecimento (adaptado de Sutherland (2000) e Zhang & Liu (2002)).

F.E.	DESIGNAÇÃO
<0,5	Empobrecimento
[0,5 - 1,5]	Sem enriquecimento
]1,5 - 5[Enriquecimento mínimo a moderado
[5 - 20[Enriquecimento significativo
[20 - 40[Enriquecimento muito elevado
≥40	Enriquecimento extremamente elevado

Historicamente, a primeira tentativa de avaliar o enriquecimento de elementos em amostras ambientais foi efectuada por geoquímicos com base na comparação entre as concentrações elementares na amostra com a concentração média do elemento em causa na crosta continental superior⁵ (CCS) (Rudnick & Gao, 2003). Contudo, tem sido amplamente demonstrado que a utilização de valores de referência globais na determinação de F.E. tem um valor limitado, sendo apontadas as limitações: (1) o uso de um valor médio considerado como representativo da composição global da crosta, quando esta é constituída por um conjunto variável de rochas que exibem associações mineralógicas heterogéneas; (2) a ocorrência de fracção natural dos elementos durante os processos superficiais (*e.g.* meteorização, pedogénese, erosão e transporte); (3) a solubilidade diferencial dos minerais em digestões químicas geralmente aplicadas em estudos ambientais; e (4) não ter em conta a importância dos processos biogeoquímicos que ocorrem na superfície terrestre (Reimann & Caritat, 2005). Ao ignorarem a variabilidade geoquímica natural, o uso de valores de referência globais pode conduzir ao reconhecimento de falsas anomalias ou pelo contrário, ao não reconhecimento de concentrações anómalas acima do valor de fundo geoquímico (Covelli & Fontolan, 1997).

Segundo Reimann & Caritat (2000), o uso da CCS como valor de referência pode introduzir uma incerteza na ordem de 100 a 1000 no F.E. obtido, que reflecte a solubilidade relativa dos diferentes elementos em vez de uma possível contaminação dos sedimentos. Tal advém do facto de a composição dos materiais de referência referida na literatura científica corresponder à concentração total de cada elemento, determinada através de metodologias analíticas como a fluorescência de raios X, a activação

⁵ As concentrações elementares que representam a composição média da crosta continental superior designam-se por “valores clarke” uma vez que foram inicialmente estimadas por F. W. Clarke, em 1889, com base nas médias ponderadas de diversas rochas expostas na superfície terrestre.

neutrónica, ou recorrendo a dissoluções multi-ácidas que incluem o uso de ácido hidrofúorídrico e hidrocloreídrico, enquanto a maioria dos dados presentes em estudos ambientais são obtidos através de extracções mais fracas com taxas de recuperação variáveis (*e.g.*, *aqua regia* com taxas de recuperação desde >90 %, para o Cd e Pb, a <1 %, para o Na, Si e Zr), em função do modo como os elementos se encontram ligados nos diferentes minerais presentes na amostra em estudo. Adicionalmente, as concentrações relativas a reservatórios crustais são estabelecidas com base na análise química de rocha total, limitando a execução de comparações com concentrações de sedimentos de textura fina.

De modo a ultrapassar estas limitações, introduziu-se o uso de valores de fundo geoquímico local, providenciando uma base mais significativa no cálculo de F.E.. Abrahim & Parker (2008) constataram a ocorrência de F.E. contrastantes em sedimentos estuarinos quando o *Average Shale* foi utilizado como valor de referência comparativamente ao valor de fundo geoquímico regional obtido através da análise de sondagens da área em estudo; consideraram a aplicação deste último como material de referência uma melhor abordagem na avaliação da influência antrópica por meio do cálculo de F.E..

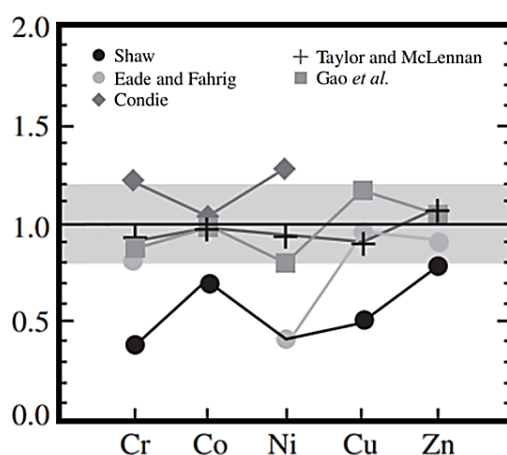
O recurso a valores de referência globais continua, no entanto, a ser frequente em estudos ambientais devido: (1) à inexistência de sondagens, ou quando existem estas não alcançam a zona de características pristinas devido à ocorrência de longos períodos de actividade industrial e urbana, (2) a não existir valores de referência locais apropriados, ou (3) só existirem valores de fundo geoquímico definidos para um número limitado de elementos (Abrahim & Parker, 2008; Devesa-Rey *et al.*, 2009). Alguns dos valores de referência globais mais frequentemente aplicados correspondem às concentrações médias da crosta continental (CC), da crosta continental superior (CCS), do *Average Shale*⁶ e do *sandstone* (representado na presente dissertação por um arenito fanerozóico) (Tabela IV. 2); de acordo com o material de referência escolhido poder-se-á inferir diferentes conclusões para um mesmo conjunto de dados. No estudo de sedimentos que se depositam em ambiente aquático, os quais incluem partículas minerais provenientes de diferentes fontes, e na ausência de valores de fundo geoquímico local, o uso do *Average Shale* é mais apropriado no cálculo dos F.E.s comparativamente a valores crustais; a composição deste material de referência deverá ser mais representativa dos sedimentos de fundo não contaminados devido às similaridades textural e mineralógica de ambos os materiais (Abrahim & Parker, 2008; Devesa-Rey *et al.* 2009). Porém, para um mesmo conjunto de dados, os F.E. obtidos para o Ni, Cu e Zn serão claramente superiores aquando da aplicação do *Average Shale* comparativamente a valores médios da crosta continental superior, o que é justificado pelo rácio $[\text{elemento}]_{\text{Average Shale}} : [\text{elemento}]_{\text{CCS}}$.

⁶ O *Average Shale* corresponde à composição média da crosta continental superior medida em depósitos sedimentares clásticos de granulometria fina.

Tabela IV. 2 – Concentração de alguns elementos químicos em diferentes materiais de referência (* considerando que todo o Fe se encontra sob a forma de FeO).

MATERIAL DE REFERÊNCIA	Al (%)	Fe (%)	Cr (mg kg ⁻¹)	Co (mg kg ⁻¹)	Ni (mg kg ⁻¹)	Cu (mg kg ⁻¹)	Zn (mg kg ⁻¹)	Pb (mg kg ⁻¹)
CRUSTA CONTINENTAL (Rudnick & Gao, 2003)	8,42	5,22*	135	26,6	59	27	72	11
CRUSTA CONTINENTAL SUPERIOR (Rudnick & Gao, 2003)	8,15	3,91*	92	17,3	47	28	67	17
AVERAGE SHALE (Turekian & Wedepohl, 1961 in Li, 1991)	8,00	4,72	90	19	68	45	95	20
ARENITO FANEROZÓICO (Condie, 1993)	1,92	0,88*	30	2,5	8	-	-	19

Contudo, também é preciso ter em conta que para um mesmo material de referência podem existir na literatura diversos valores relativos à concentração de um determinado elemento de acordo com o autor que estabeleceu a sua composição elementar; considerando a CCS como material de referência para o cálculo de FE, os valores obtidos para os cinco metais vestigiais presentes na figura IV. 2 serão superiores de acordo com as concentrações publicadas em Shaw *et al.* (1967, 1976 in Rudnick & Gao (2003)) comparativamente às presentes na tabela IV. 2.

**Figura IV. 2** – Relação entre os teores de metais vestigiais na CSS estabelecidos por diversos autores com os valores definidos por Rudnick & Gao (2003) (adaptado de Rudnick & Gao, 2003).

Em sùmula os FEs nem sempre fornecem uma indicação fidedigna do grau de interferência humana nos sedimentos depositados em ambiente aquático, devendo ser utilizados de um modo cauteloso.

Outros índices surgiram a par dos F.E. para classificar a qualidade das amostras ambientais, como o Índice de Geoacumulação (*I_{geo}*), introduzido por Muller (1969 in Stoffers *et al.*, 1986), que no seu cálculo também recorre ao uso de valores de fundo geoquímico, como se constata pela sua expressão matemática:

$$I_{geo} = \log_2 \frac{C_n}{1,5 \times B_n} ;$$

sendo C_n a concentração do elemento analisado na amostra e B_n a concentração de valor de fundo geoquímico para esse elemento. O factor 1,5 é incorporado na fórmula de modo a minimizar possíveis

variações nos valores de fundo geoquímico que poderão ser atribuídas a variações litológicas nos sedimentos (Stoffers *et al.*, 1986).

Esta medida quantitativa do grau de contaminação em sedimentos aquáticos é categorizada em 7 classes de contaminação, desde a Classe 0 (amostra não contaminada) até à classe 6 (amostra extremamente contaminada) (Tabela IV. 3); todavia, não tem em conta a textura dos sedimentos nem à variabilidade geoquímica que lhe está associada, e tende a minimizar o grau de contaminação devido à introdução artificial do fator numérico (1,5) (Covelli & Fontolan, 1997).

Tabela IV. 3 – Índices de geoacumulação (Igeo) de acordo com Muller (1969 in Stoffers *et al.*, 1986).

IGEO	CLASSE	DESIGNAÇÃO DO SEDIMENTO
≤0	0	Não contaminado
]0-1]	1	Não contaminado a moderadamente contaminado
]1-2]	2	Moderadamente contaminado
]2-3]	3	Moderadamente a fortemente contaminado
]3-4]	4	Fortemente contaminado
]4-5]	5	Fortemente a extremamente contaminado
≥6	6	Extremamente contaminado

O Índice de Carga Contaminante (PLI, do inglês *Pollution Load Index*) foi introduzido por Tomlinson *et al.* (1980) em estudos de algas e fauna do domínio intermareal; mas posteriormente passou a ser utilizado de modo a representar o número de vezes que as concentrações dos metais presentes no sedimento excedem o valor de fundo geoquímico, fornecendo uma indicação cumulativa do nível global da toxicidade dos metais numa amostra em particular. O cálculo do PLI para uma dada amostra é matematicamente expresso por:

$$PLI = (FC_1 \times FC_2 \times FC_3 \times \dots \times FC_n)^{1/n};$$

sendo *FC* o Factor de Contaminação, fornecido através do rácio $\frac{[metal]_{sedimento}}{[metal]_{background}}$, e *n* o número de metais envolvidos na determinação do PLI.

Este índice fornece um meio simples e comparativo de avaliação da qualidade estuarina; o valor unitário é indicativo de que os elementos estão presentes ao nível do valor de fundo geoquímico, e valores superiores representam a deterioração da qualidade do meio estuarino, tanto maior quanto maior for o PLI. Todavia, um valor anormalmente elevado de um único elemento poderá gerar um índice baixo se os restantes elementos presentes no sistema estuarino surgirem em concentrações similares às que caracterizam o fundo geoquímico; assim, foi sugerido por Tomlinson *et al.* (1980) a adição de um subscrito ao índice de modo a identificar os elementos que ocorrem em concentrações invulgarmente

elevadas. À semelhança do *Igeo*, este índice também não tem em conta a textura da amostra nem a variabilidade geoquímica que lhe é associada.

Independentemente da génese dos elementos ser geogénica, biogénica e/ou antrópica, é útil efectuar a comparação directa da sua composição elementar dos sedimentos com valores pré-estabelecidos em directrizes de qualidade do sedimento, comumente designadas pelo acrónimo SQGs (*Sediment Quality Guidelines*). As SQGs são elaboradas especificamente para dar suporte a acções estratégicas de avaliação, limitação ou prevenção de contaminações (DelValls *et al.*, 2004) através da comparação da concentração de um potencial contaminante no sedimento com a respectiva directriz de qualidade; trata-se de uma ferramenta útil na monitorização da composição dos sedimentos, na identificação de contaminantes e priorização de locais problemáticos (Praveena *et al.*, 2007).

As operações de dragagem implicam a remoção de sedimentos, o seu transporte e recolocação, e durante esta actividade ocorre um incremento da capacidade de mobilização de contaminantes e transferência destes para a massa de água; com um potencial impacto ambiental associado, que deve ser tido em conta. Em 1972, na Conferência dos Direitos Humanos realizada em Estocolmo, foi declarada para todos os países a obrigação de proteger o meio marinho; desde então, diversos países europeus têm desenvolvido SQGs para gestão de operações de dragagem de sedimentos, as quais são frequentemente efectuadas em zonas portuárias, onde se verificam elevadas taxas de sedimentação e os sedimentos se encontram muito contaminados. A avaliação do material dragado é essencialmente efectuada por meio da composição química do sedimento, embora alguns países europeus, como a Alemanha, Bélgica, Espanha e Irlanda introduzam igualmente parâmetros ecotoxicológicos (DelValls *et al.*, 2004; Cronin *et al.*, 2006).

Em Portugal, em resultado do incremento do número de intervenções de dragagem, especialmente para manutenção das áreas portuárias, envolvendo uma enorme quantidade de material que tem que ser removido e posteriormente depositado, surgiu a necessidade de proceder à avaliação da qualidade dos sedimentos dragados, para avaliar a viabilidade da sua remoção, definir o local de re-deposição e estabelecer medidas posteriores. Consequentemente foram estabelecidas no Despacho Conjunto do então Ministério do Ambiente e Recursos Naturais e do Mar, e publicadas no Diário da República 141, de 21 de Junho de 1995 (referenciado a partir deste ponto como DC-DR 141, 1995/21) as linhas orientadoras para a boa prática da arte, incluindo as operações de dragagem e as condições de deposição dos materiais dragados, visando sempre a preservação da qualidade ambiental do meio receptor (Dias, 2005). A classificação de materiais dragados de acordo com a legislação portuguesa é efectuada com base no grau de contaminação de 8 metais e metalóides (arsénio, cádmio, crómio, cobre, mercúrio, chumbo, níquel e zinco) e de 3 compostos orgânicos (bifenilos policlorados - PCB, hidrocarbonetos aromáticos policíclicos - PAH, hexaclorobenzeno - HCB) (Tabela IV. 4 e 5). Cada metal, metalóide e composto orgânico é categorizado individualmente numa das 5 classes presentes no DC-DR 141, 1995/21, de acordo com a sua concentração na fracção <2 mm. A classe de qualidade dos sedimentos a

dragar corresponderá à máxima classe de contaminação obtida para os parâmetros analisados e será determinante na definição da forma de eliminação dos materiais dragados (Figura IV. 5).

Com base no DC-DR 141, 1995/21 foi introduzido por Caeiro *et al.* (2005) um novo índice para a avaliação do grau de contaminação do sedimento a dragar, designado por PIN⁷. A sua expressão matemática é:

$$PIN = \sum_{i=1}^n \frac{W_i^2 \times C_i}{B_{1i}};$$

sendo W_i a classe do elemento i , considerando o grau de contaminação de 1 a 5, C_i a concentração do elemento i , e B_{1i} a concentração do elemento i correspondente ao valor-limiar da Classe 1 (material dragado limpo). Os valores de PIN normalizados são agrupados numa escala nominal de 1 a 5, isto é, os sedimentos são categorizados em cinco classes de qualidade de material dragado tendo em conta os resultados obtidos para uma determinada região e considerando um grupo específico de contaminantes. Caeiro *et al.* (2005) apresentaram a classificação do grau de contaminação de sedimentos superficiais do estuário inferior do Sado (Figura IV. 6) todavia é preciso ressaltar que esta classificação é relativa a um conjunto de sete metais e metalóides específicos (As, Cd, Cr, Cu, Hg, Pb e Zn) para a área estudada, e os valores PIN terão de ser adaptados consoante os elementos químicos envolvidos na avaliação da qualidade dos materiais dragados, de modo a evitar interpretações erradas. Por exemplo, em Banu *et al.* (2013) são exibidos valores de PIN com base na análise quantitativa de 5 metais (Pb, Cd, Cr, Cu e Zn) em sedimentos dragados no leito rio Turag (Bangladesh). O valor limiar entre a Classe 1 e a Classe 2, ou seja o patamar acima do qual o material dragado deixa de ser considerado limpo, é igual ao número de elementos utilizados no cálculo do PIN; os sedimentos provenientes do rio Turag apresentam valores de PIN entre 5,4 e 10,1, mas os autores classificaram erradamente algumas amostras analisadas como material dragado limpo (Classe 1) porque recorreram à classificação presente em Caeiro *et al.* (2005) (Tabela IV. 6), baseada em 7 elementos. Na tabela IV. 7 apresenta-se as classificações de material dragado de acordo com o PIN para um conjunto de metais A (Cu, Zn e Pb) e outro B (Cr, Ni, Cu, Zn e Pb) que serão aplicadas na presente dissertação. A aplicação do PIN é bastante complexa e não traz vantagens relativamente a outros índices de classificação do grau de contaminação.

As SQGs estabelecidas a nível europeu apresentam diferenças quanto ao número de classes de material dragado, ao valor numérico dos níveis de acção/limite, e ao tipo de elementos e substâncias a ter em conta (Figura IV. 3); adicionalmente os valores aplicados têm por base análises em diferentes fracções

⁷ O novo índice de poluição apresentado em Caeiro *et al.* (2005) e que se designa por PIN, consiste numa adaptação do PI (*Pollution Index*) e que tem por base a classificação de materiais dragados presente na legislação portuguesa. Não existe em vigor nenhuma tradução para este acrónimo, tendo a autora principal sugerido a utilização da designação de "Índice de Poluição Português".

granulométricas do sedimento (<2 mm, <63 µm ou <20 µm) e com recurso a diferentes metodologias analíticas (DelValls *et al.*, 2004) (Figura IV. 4).

Tabela IV. 4 – Classificação de materiais dragados de acordo com o grau de contaminação (DC-DR 141, 1995/21).

PARÂMETROS		CLASSE 1	CLASSE 2	CLASSE 3	CLASSE 4	CLASSE 5
Metais	Arsénio	< 20	20 – 50	50 – 100	100 – 500	> 500
	Cádmio	< 1	1 – 3	3 – 5	5 – 10	> 10
	Crómio	< 50	50 – 100	100 – 400	400 – 1 000	> 1 000
	Cobre	< 35	35 – 150	150 – 300	300 – 500	> 500
	Mercurio	< 0,5	0,5 – 1,5	1,5 – 3,0	3 – 10	> 10
	Chumbo	< 50	50 – 150	150 – 500	500 – 1 000	> 1 000
	Níquel	< 30	30 – 75	75 – 125	125 – 250	> 250
	Zinco	< 100	100 – 600	600 – 1 500	1 500 – 5 000	> 5 000
Compostos Orgânicos	PCB (soma)	< 5	5 – 25	25 – 100	100 – 300	> 300
	PAH (soma)	< 300	300 – 2 000	2 000 – 6 000	6 000 – 20 000	> 20 000
	HCB	< 0,5	0,5 – 2,5	2,5 - 10	10 – 50	> 50

Tabela IV. 5 – Classes de qualidade dos materiais dragados (DC-DR 141, 1995/21).

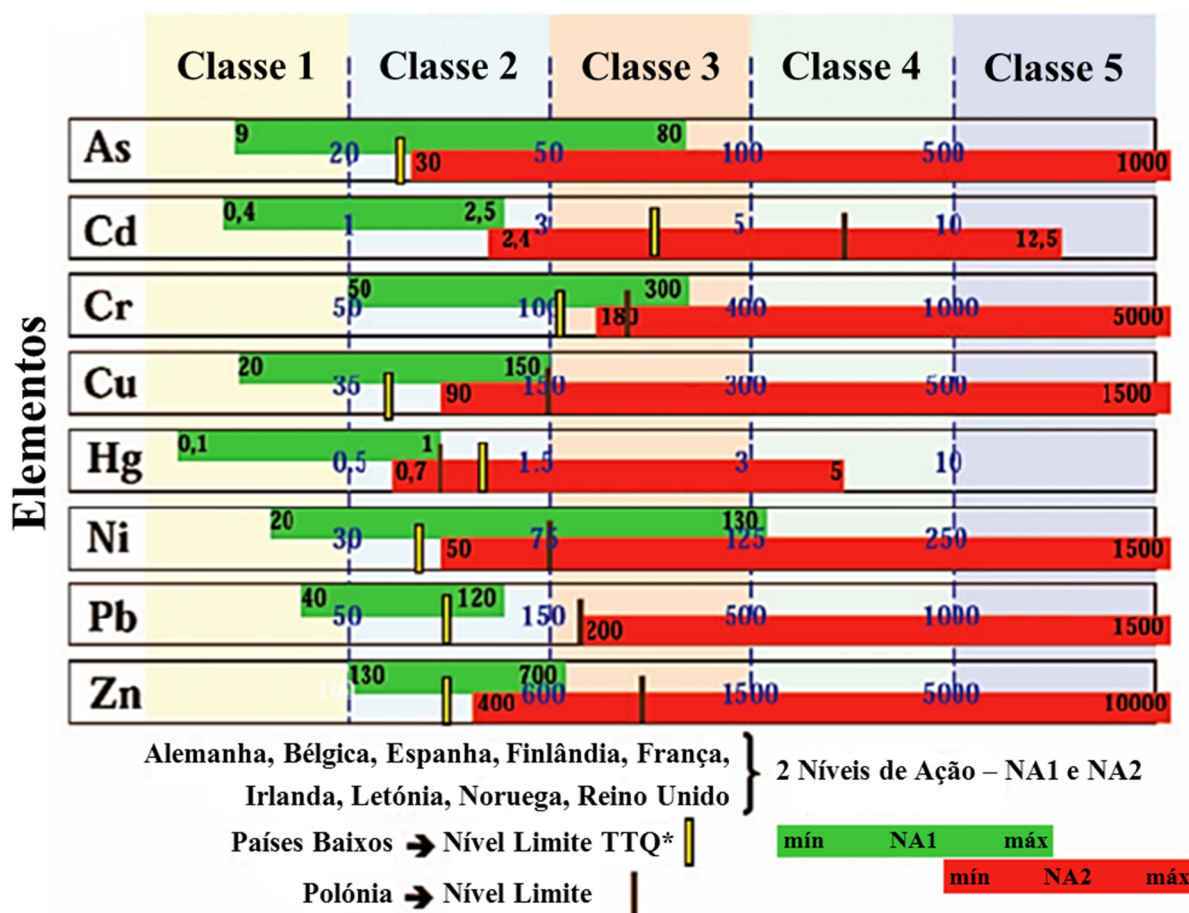
CLASSIFICAÇÃO		DESCRIÇÃO DO SEDIMENTO
Classe 1	<i>Material dragado limpo</i>	Pode ser depositado no meio aquático ou repostado em locais sujeitos a erosão ou utilizado para alimentação de praias sem normas restritivas.
Classe 2	<i>Material dragado com contaminação vestigiária</i>	Pode ser imerso no meio aquático tendo em atenção as características do meio receptor e o uso legítimo do mesmo.
Classe 3	<i>Material dragado ligeiramente contaminado</i>	Pode ser utilizado para terraplenos ou no caso de imersão necessita de estudo aprofundado do local de deposição e monitorização posterior do mesmo.
Classe 4	<i>Material dragado contaminado</i>	Preposição em terra, em local impermeabilizado, com a recomendação de posterior cobertura de solos impermeáveis.
Classe 5	<i>Material muito contaminado</i>	Idealmente não deverá ser dragado. Em caso imperativo, deverão os dragados ser tratados como resíduos industriais, sendo proibida a sua imersão e a sua deposição em terra.

Tabela IV. 6 – Classificação de material dragado de acordo com o PIN, apresentada em Caeiro et al. (2005).

PIN	CLASSE	DESIGNAÇÃO
0 - 7	1	Material dragado limpo
7 - 95,1	2	Material dragado com contaminação vestigiária
95,1 - 518,1	3	Material dragado ligeiramente contaminado
518,1 - 2548,6	4	Material dragado contaminado
2548,6 - ∞	5	Material dragado muito contaminado

Tabela IV. 7 - Classificação para material dragado de acordo com o PIN para o conjunto de metais A (Cu, Zn e Pb) e B (Cr, Ni, Cu, Zn e Pb).

PIN		CLASSE	DESIGNAÇÃO
A	B		
0 - 3	0 - 5	1	Material dragado limpo
3 - 53,1	5 - 71,1	2	Material dragado com contaminação vestigiária
53,1 - 302,1	71,1 - 411,6	3	Material dragado ligeiramente contaminado
302,1 - 1348,6	411,6 - 1513,9	4	Material dragado contaminado
1348,6 - ∞	1513,9 - ∞	5	Material dragado muito contaminado

**Figura IV. 3** – Esquema comparativo entre diversas classificações europeias de materiais dragados com a classificação em vigor na legislação portuguesa. Confrontação das 5 classes de material dragado contempladas na legislação portuguesa com as classes definidas para países que utilizam uma abordagem de 2 níveis de ação (NA) (barras verdes e vermelhas representativas do intervalo de concentrações do NA1 e NA2, respectivamente), e os níveis limite estabelecidos nos Países Baixos (barras amarelas) e Polónia (barras pretas) (adaptado de Alvarez-Guerra *et al.*, 2007b) para regulamentar a imersão de material dragado no oceano. Informação relativa às SQGs de material dragado estabelecidas para os outros onze países europeus presente em Alvarez-Guerra *et al.* (2007a), DelValls *et al.*, (2004), Cronin *et al.* (2006), Röper & Netzbund (2011).

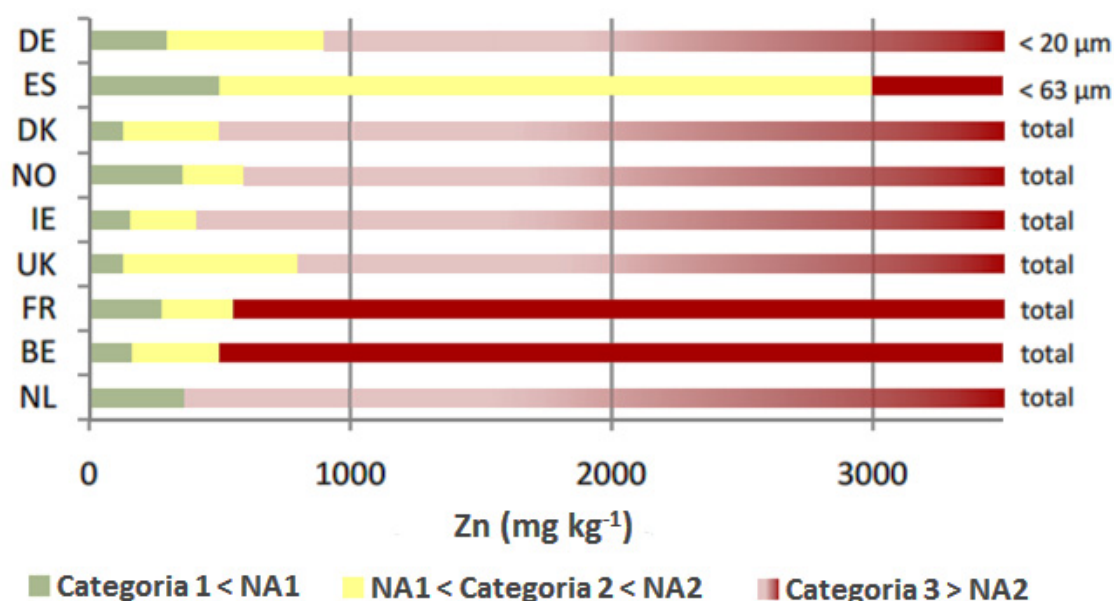


Figura IV. 4 – Comparação das concentrações referentes aos Níveis de Acção (NA) em termos de Zn aplicados em 9 países europeus (DE – Alemanha, ES - Espanha, DK – Dinamarca, NO – Noruega, IE – Irlanda, UK – Reino Unido, FR – França, BE – Bélgica e NL – Países Baixos) (adaptado de Röper & Netzband, 2011).

IV.3. CARACTERIZAÇÃO À MESOESCALA TEMPORAL DA SEDIMENTAÇÃO NAS PRINCIPAIS ÁREAS DE SAPAL DO ESTUÁRIO DO SADO

No presente sub-capítulo pretende-se caracterizar a sondagem curta ALC-S, efectuada no sapal de Alcácer do Sal, com o intuito de avaliar a variação temporal de parâmetros sedimentológicos e geoquímicos, e consequentemente, determinar valores de fundo geoquímico local. Complementarmente, pretende-se comparar a sedimentação existente no Sapal de Alcácer do Sal com a de outros ambientes intermareais no estuário inferior – Sapal da Malha da Costa, Sapal da Carrasqueira e Sapal do Faralhão, com recurso às sondagens curtas MC3, CAR2, FAR4 estudadas por outros autores (Sousa, 2006; Moreira *et al.*, 2005; Freitas *et al.*, 2008; Ferreira, 2007). Com base nestes dados pré-existent, que caracterizam a sedimentação no estuário inferior em ambiente intermareal, também se pretende estabelecer valores de fundo geoquímico locais para confrontar com os estabelecidos para o Sapal de Alcácer do Sal.

Os dados sedimentológicos e geoquímicos relativos à análise da coluna sedimentar ALC-S encontram-se sintetizados nas figuras IV. 5 a 10 e nos anexos III. 1 a 5. De acordo com os níveis de maré obtidos com recurso a um transdutor no âmbito do Projecto MicroDyn para os anos 2005/06, considera-se que desde a base de ALC-S até à profundidade de 201 cm (correspondente ao nível médio do baixa mar de águas mortas – - 0,57 cm (n.m.m.)) os sedimentos depositam-se em ambiente submareal. Suprajacentemente, até ao nível médio do preia mar de águas mortas (112 cm (n.m.m.)), que ocorre aos 32 cm de

profundidade, a acumulação sedimentar caracteriza o raso de maré antigo, o qual, do ponto de vista altimétrico, acima dos 32 cm de profundidade, passou a ser ocupado por ambiente de sapal.

IV.3.A. Caracterização sedimentológica e geoquímica

Do ponto de vista sedimentológico, a coluna sedimentar ALC-S corresponde a uma acumulação monótona de vasas a vasas ligeiramente arenosas (Figura IV. 5), uma vez que a fracção grosseira dos sedimentos não excede os 8 % (Figura IV. 6 e Anexo III. 1); este material apresenta uma coloração cinzenta escura, excepto nos 70 cm superficiais onde adquirem uma cor castanha (Figura IV. 7 e 8). De acordo com a mediana da distribuição granulométrica da fracção fina do sedimento, que varia entre 5,1 e 7,6 μm (Figura IV. 6 e Anexo III. 2), a coluna sedimentar ALC-S é caracterizada por siltes finos, que perfazem 21,2 a 26,5 % da amostra total (Anexo III. 3 e 4). Porém, se considerarmos o diâmetro médio estimado de acordo com o volume (Diâmetro médio de De Brouckere) ou com a superfície específica (Diâmetro médio de Sauter) das partículas que representam a distribuição granulométrica de cada amostra (Rawle, 1993), os sedimentos que compõem esta coluna sedimentar são classificados como siltes médios a grosseiros ($\phi_{\text{médio}} = 9,7 - 28,4 \mu\text{m}$) ou como siltes muito finos ($\phi_{\text{médio}} = 2,7 - 3,6 \mu\text{m}$), respectivamente (Anexo III. 2).

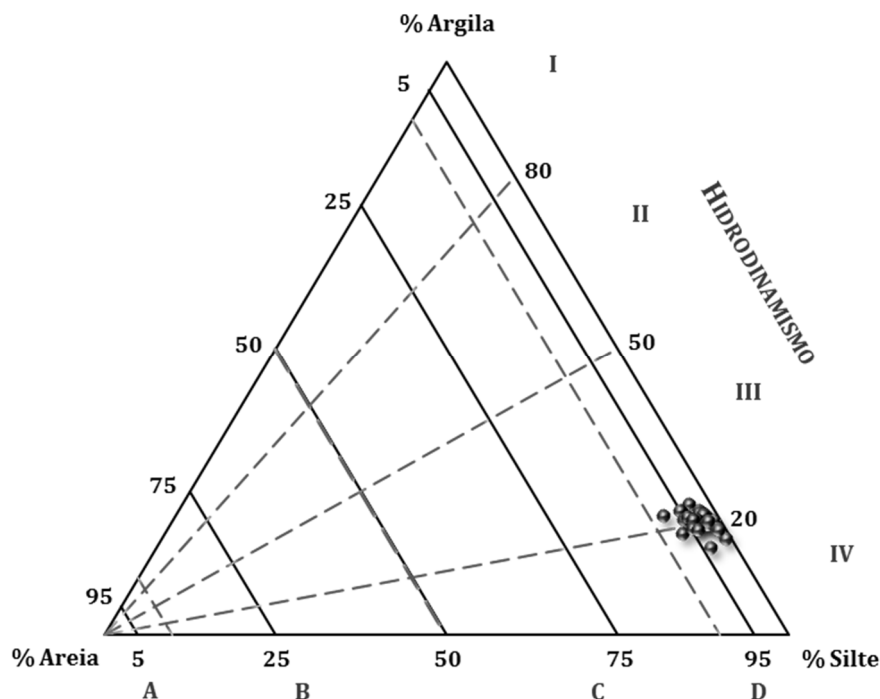


Figura IV. 5 – Classificação textural, de acordo com o rácio areia/vasa (Flemming, 2000 - linha sólida preta) e hidrodinâmica, de acordo com o rácio areia:silte:argila (Pejrups, 1988 *in* Flemming, 2000) - linha tracejada cinzenta), em diagrama ternário, dos sedimentos da coluna sedimentar ALC-S.

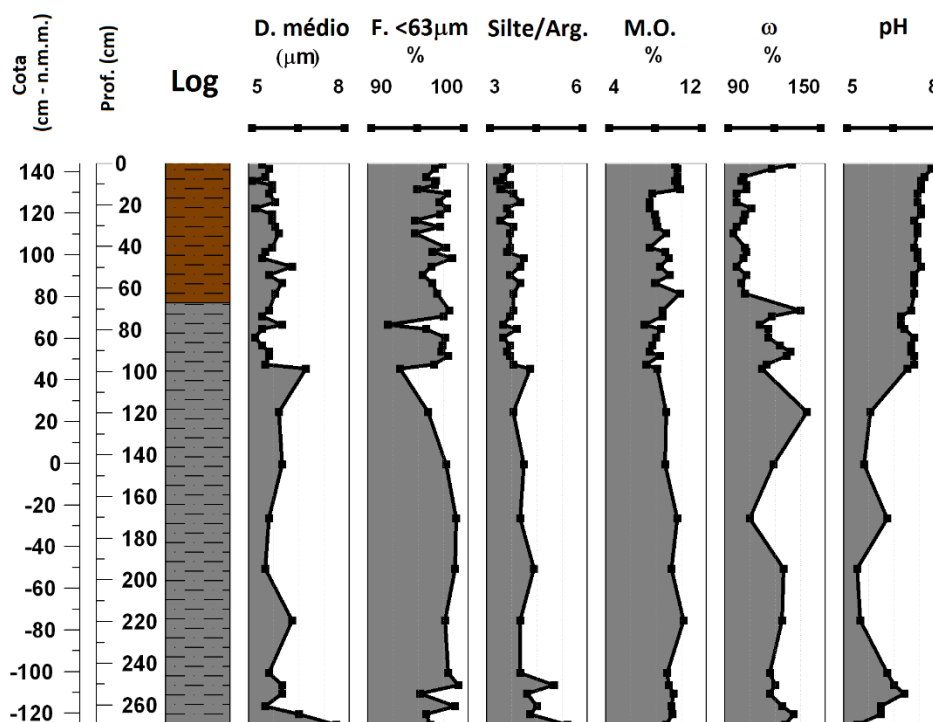


Figura IV. 6 – Distribuição vertical dos parâmetros sedimentológicos de textura (diâmetro médio (textura) e fracção <63 µm), do teor em matéria orgânica (M.O.), do teor em água (ω) e do potencial hidrogeniónico (pH) dos sedimentos que constituem a coluna sedimentar ALC-S, recolhida no Sapal de Alcácer do Sal.

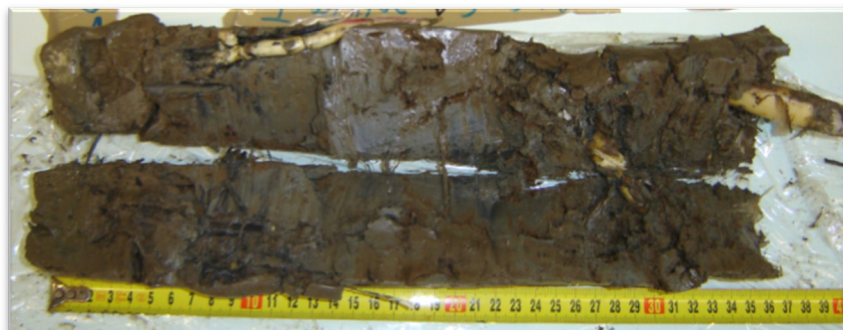


Figura IV. 7 – Coluna sedimentar ALC-S correspondente aos 35 cm superficiais.



Figura IV. 8 – Coluna sedimentar ALC-S correspondente ao material acumulado entre 90 e 115 cm de profundidade.

Tendo em conta as três componentes texturais do sedimento (argila/silte/areia⁸), a coluna sedimentar ALC-S depositou-se em ambiente de baixa energia mas de hidrodinamismo elevado (classe D-III a IV de acordo com Pejrup (1988, *in* Flemming (2000)) (Figura IV. 5). Tal facto advém de existir um predomínio da componente siltosa (71 – 83 % da amostra total), que é essencialmente composta por siltes muito finos a médios (57 – 68 % da amostra total) (Anexo III. 3 e 4); e comparativamente às argilas (15 – 23 %), os siltes encontram-se presentes no sedimento numa proporção cerca de 3 a 5 vezes superior; ocorrendo uma redução do rácio silte/argila da base para o topo da sondagem em resultado do aumento da componente argilosa, que se reflecte igualmente na distribuição vertical da dimensão das partículas de granulometria fina decrescente da base para o topo de ALC-S (Figura IV. 6 e Anexo III. 2 e 3). É possível individualizar três secções em função da percentagem de argila (Figura IV. 6 e Anexo III. 3): (1) a secção basal desenvolve-se até aos 247,5 cm de profundidade, e apresenta percentagens elevadas de silte e baixas de argila, correspondendo a rácios de 4,2 a 5,4 e a valores médios de 80 e 17 %, respectivamente; (2) na secção média, entre os 247,5 e os 98,5 cm, o rácio entre as duas componentes é de 3,8 a 4,3 correspondendo a uma percentagem média de 78 % de silte e 19 % de argila; e 3) a unidade de topo, acima dos 98,5 cm de profundidade, exibindo em média 76 % de siltes e 21 % de argilas que se traduz num rácio silte/argila de 3,7. O comportamento do rácio silte/argila ao longo de ALC-S é indicativo da diminuição do hidrodinamismo do ambiente em direcção ao topo da coluna sedimentar; tal facto poderá estar associado ao aumento da cota da superfície por acreção vertical do sedimento, que além de influenciar o número de vezes e a duração da inundação dessa mesma superfície, atenua a velocidade das correntes de maré.

A fracção grosseira (partículas de dimensão >63 µm) do sedimento é essencialmente constituída por fibras vegetais, que contribuem em parte para os teores em matéria orgânica na ordem dos 7 – 10 % (Figura IV. 6 e Anexo III. 1). Verifica-se que entre a base da sondagem e os 120 cm de profundidade os sedimentos exibem teores em matéria orgânica de 9 – 10 %; que decaem ligeiramente para 7 – 9 % entre os 120 e os 13 cm de profundidade, embora os sedimentos que caracterizam o nível entre os 62 e os 63 cm de profundidade apresentem 10 % de matéria orgânica. Suprajectamente, os sedimentos apresentam um teor de matéria orgânica constante de 10 %. Este incremento em matéria orgânica na camada superficial pode resultar de uma maior concentração de tecidos subterrâneos da vegetação contemporânea, e que pode ser fomentado pela acumulação de detritos dos tecidos aéreos da mesma, verificando-se através da observação macroscópica do testemunho uma maior acumulação de material vegetal nos 13 cm superficiais de sedimento. O facto de os valores associados à componente orgânica do sedimento se manterem elevados em profundidade deve-se possivelmente ao sistema de raízes e

⁸ No presente caso o termo areia é relativo à percentagem de partículas de diâmetro >63 µm, não se tendo efectuado a separação mecânica da fracção grosseira com recurso a um crivo de 2 mm de modo a excluir eventuais partículas de dimensão superior.

rizomas da *Phragmites australis* que coloniza este sapal; efectivamente, observa-se ao longo da coluna sedimentar a presença de caules desta planta (Figura IV. 7), que inclusive surgem na amostra correspondente à base de ALC-S (268 e 269 cm de profundidade).

O teor em água varia de 95 a 139 % (Figura IV. 6 e Anexo III. 1), indicando que a proporção de água é praticamente idêntica ou superior à de partículas sólidas nas amostras analisadas; contudo, verifica-se que entre a base da sondagem e os 70 cm de profundidade o teor em água é ≥ 105 %, enquanto suprajacentemente este parâmetro não exhibe valores inferiores, com excepção nos 3 cm superficiais (118 a 130 %) o que poderá se dever à ocorrência de pluviosidade e/ou escorrência superficial. De acordo com dados obtidos no projecto MicroDyn o tempo de submersão do sapal de Alcácer do Sal a uma cota de 151,5 cm (n.m.m.) é de ~ 7 %, ou seja inferior a 2 horas diárias, aumentando para ~ 34 % (~ 8 h dia⁻¹) a uma cota de 81,5 cm (n.m.m.). O facto de os teores em água serem superiores na secção abaixo dos 70 cm de profundidade poderá estar associado à presença de um nível freático, abaixo qual os sedimentos se encontram sempre imersos. A amostragem foi efectuada em situação de maré baixa, encontrando-se a cota do plano de água estuarina, ~ 3 horas após o início da realização da sondagem, a cerca de 1,8 m abaixo da boca do furo o que justificará o facto de os sedimentos superficiais apresentarem uma menor proporção em água.

Não foi detectado carbonato de cálcio nos sedimentos, que apresentam um carácter ácido a subalcalino ($5,4 \leq \text{pH} \leq 7,8$) (Figura IV. 6 e Anexo III. 1). Os valores do potencial hidrogeniónico dos sedimentos acumulados entre a base e os 119 cm de profundidade variam entre 5,4 e 6,8 (ácidos a neutros), destacando-se dois picos na distribuição vertical deste parâmetro às profundidades médias de 254,5 e 170,5 cm (Figura IV. 6). Suprajacentemente ocorrem sedimentos neutros que passam a exhibir um carácter subalcalino nos 3 cm superficiais da coluna sedimentar ALC-S ($\text{pH} = 6,7 - 7,8$), possivelmente devido à ocorrência da concentração de sais nos sedimentos superficiais devido a processos de evaporação. Em duas campanhas distintas do projecto MicroDyn – 24 de Abril de 2006 e 3 de Dezembro de 2005, a água estuarina exibiu um carácter subalcalino ($\text{pH} = 7,6$), porém, a água intersticial do sedimento de alto sapal a uma cota de 202,5 cm (n.m.m.) apresentou valores de pH inferiores - 6,4 (subácido) e 6,7 (neutro), respectivamente.

Os teores de Si (26 – 28 %) e Al (~ 9 %) exibem uma distribuição vertical análoga e relativamente uniforme que se traduz num rácio $[\text{Si}]/[\text{Al}]$ de ~ 3 ao longo da coluna sedimentar ALC-S (Figura IV. 9 e Anexo III. 1), compatível com a textura de granulometria fina e homogénea dos sedimentos; todavia, é possível diferenciar uma secção inferior até aos 99 cm com valores de $\sim 9\%$ de Al e de 26 – 27% de Si e na secção superior com valores de $\sim 9\%$ de Al e de 26 – 28% de Si. O Al surge com um comportamento oposto ao do teor em matéria orgânica ao longo da coluna sedimentar ALC-S, que se traduz numa correlação negativa caracterizada por um $r = -0,48$ (Anexo III. 5); tal observação resulta da presença de

uma componente orgânica no sedimento mascarar o teor do Al, devido ao método analítico ser multi-elementar.

Os perfis verticais dos elementos terrígenos K (1,7 – 1,9 %) e Ti (0,5 – 0,6 %) são sensivelmente invariantes (Figura IV. 9 e Anexo III. 1). Estes elementos surgem geralmente associados a aluminossilicatos, podendo ser respectivamente substituídos por Rb (145 – 157 mg kg⁻¹) e Zr (129 – 161 mg kg⁻¹) na estrutura cristalina desses minerais, justificando a ocorrência de perfis de variação vertical idênticos entre si (Figura IV. 9); porém, a homogeneidade textural poderá ser o motivo pelo qual estes pares de elementos não apresentam uma correlação positiva entre si (Anexo III. 5).

As baixas concentrações de Ca (<0,5 %) atestam a ausência de carbonato de cálcio (Figura IV. 9 e Anexo III. 1). O Sr, cujo teor varia entre 89 e 105 mg kg⁻¹ ao longo da coluna sedimentar ALC-S (Figura IV. 9 e Anexo III. 1), consegue efectuar substituições isomórficas com o Ca na estrutura da calcite (embora também possa ocorrer em minerais de argila e em plagioclases). A inexistência de bioclastos carbonatados ao longo da coluna sedimentar ALC-S poderá justificar o facto de o par Ca-Sr não exibir uma correlação positiva entre si (Anexo III. 5).

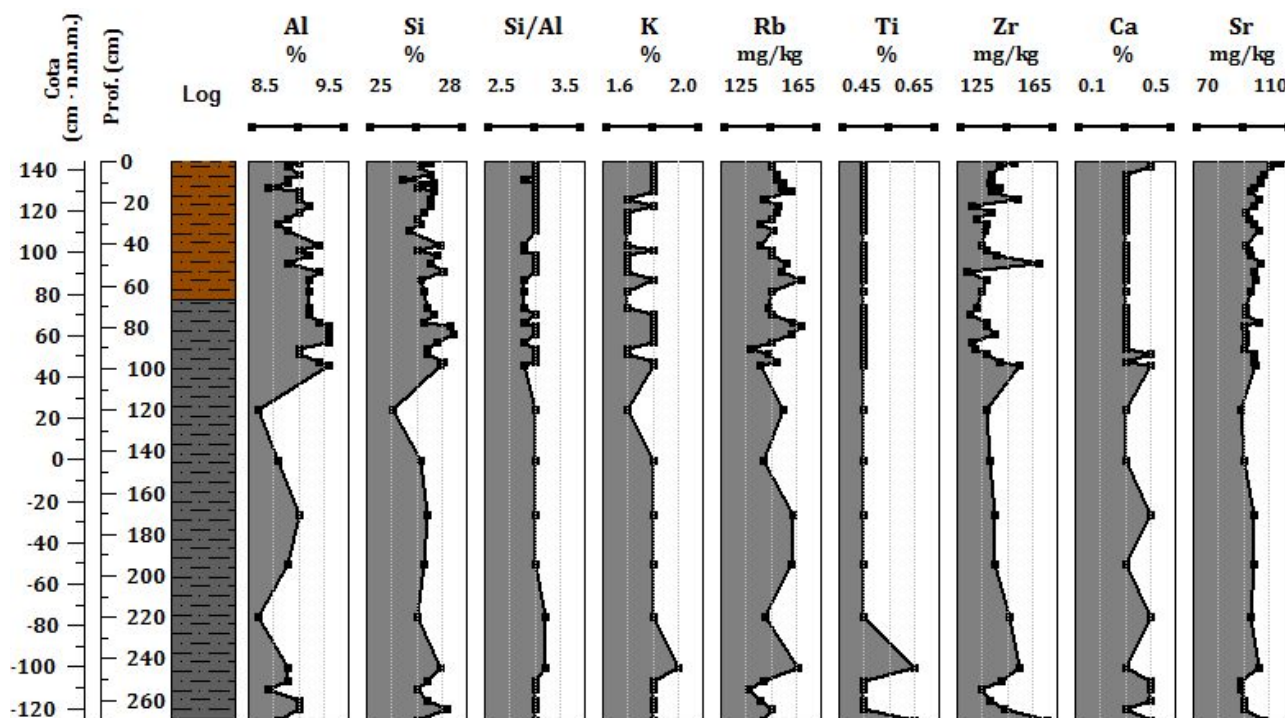


Figura IV. 9 – Distribuição vertical dos teores elementares de alumínio (Al), silício (Si), potássio (K), rubídio (Rb), titânio (Ti), zircónio (Zr), cálcio (Ca) e estrôncio (Sr) e do rácio Si/Al ao longo da coluna sedimentar ALC-S, recolhida no Sapal de Alcácer do Sal

O par de elementos Mn-Fe exhibe ao longo da coluna sedimentar ALC-S uma correlação positiva de $r = 0,53$ (Anexo III. 5); porém, para cada um dos elementos é possível identificar secções distintas em função da distribuição vertical das respectivas concentrações. Nos sedimentos que constituem a coluna sedimentar em estudo existe, de um modo geral, um incremento dos teores de Mn da base para o topo da sondagem (Figura IV. 10), sendo possível identificar quatro secções: (1) da base até aos 98 cm de profundidade, este elemento oscila entre um teor mínimo de 0,06 % até 0,17 %; (2) suprajacentemente ocorre um decréscimo abrupto deste último teor para 0,09 %, que se prolonga até à profundidade de 83,5 cm onde apresenta um teor de 0,06 %; (3) acima ocorre um aumento até o Mn alcançar o seu teor máximo de 0,25 % à profundidade média de 18,5 cm; (4) no topo os teores são de 0,14 – 0,18 %. Com teores de 5,3 a 6,3 % pode-se considerar que o Fe tem uma concentração relativamente constante ao longo de toda a coluna sedimentar (Figura IV. 10); porém, se observarmos a variação vertical deste metal, verifica-se uma secção entre a base e os 78,5 cm de profundidade e outra secção suprajacente que se estende até à superfície, apresentando teores médios de 5,8 e 6,1 %, respectivamente.

Dado que a maré salina alcança Alcácer do Sal, foram detectados elementos indicadores de salinidade no sedimento, cujos teores oscilam ao longo da coluna sedimentar nos seguintes intervalos de concentração: 0,2 a 1,0 % de S, 0,4 a 1,1% de Cl e 33 a 77 mg kg⁻¹ de Br (Figura IV. 10 e Anexo III. 1). Estas concentrações são possivelmente um reflexo de um valor de salinidade baixo na água intersticial dos sedimentos que constituem ALC-S; também o facto de os caules apresentarem uma altura elevada (superior a 2 m) poderá ser indicativo de uma situação de salinidade baixa, uma vez que neste tipo de condições esta espécie tende a desenvolver a sua biomassa aérea de modo a capturar mais luz (Moore *et al.*, 2012). Efectivamente, de acordo com dados do projecto Microdyn, a 3 de Dezembro de 2005 e a 26 de Abril de 2006, a salinidade da água intersticial do sedimento de alto sapal, a uma cota de ~2 m (n.m.m.), era aproximadamente 11 e 8 ‰, respectivamente.

O Br apresenta correlações de $r = 0,54$ e $-0,59$ com o Cl e o S (Anexo III. 5); embora se verifiquem semelhanças entre os perfis de distribuição vertical do Cl e do Br, o mesmo não sucede relativamente ao S (Figura IV. 10). É na base da sondagem que surgem as concentrações mais baixas de Cl (0,41 %) e Br (33 mg kg⁻¹), cujos perfis de distribuição apresentam algumas similaridades, e que tendem a aumentar até à profundidade de 119,5 e 57,5, respectivamente; porém verifica-se um pico na distribuição vertical de ambos os elementos à profundidade de 194,5 cm, onde o Cl alcança o seu teor máximo de 1,14 %. Acima das profundidades mencionadas, estes elementos apresentam de um modo geral uma diminuição dos seus teores até à superfície (Cl: 0,89 → 0,74 %; Br: 79 → 60 mg kg⁻¹). O teor máximo de S (0,96 %) ocorre na base da sondagem e vai diminuindo, através de acentuadas oscilações, até 98,5 cm de profundidade onde apresenta um valor de 0,53 %. Suprajacentemente observa-se um pico de S entre os 98,5 e os 77,5 cm de profundidade, alcançando um teor máximo de 0,94 % aos 90,5 cm de profundidade. O decréscimo em S continua ao longo de uma espessura de 20 cm de sedimento,

mas a uma menor taxa até alcançar um teor de 0,19 %. Acima de 57 cm de profundidade verifica-se um novo incremento, embora pequeno, que ocorre gradualmente em direcção à superfície, onde o S apresenta um teor de 0,34 %. Todavia, em termos gerais, pode-se efectuar uma divisão da coluna sedimentar ALC-S aos 78,5 cm de profundidade, relativamente ao intervalo do teor em S ($[S]_{78,5-270\text{cm}}$: 0,3 – 1,0 %; $[S]_{0-78,5\text{cm}}$: 0,2 – 0,3%), sendo a secção de topo que apresenta teores praticamente invariantes de S.

É precisamente entre a base de ALC-S até aos 78,5 cm de profundidade que os perfis de distribuição vertical do S e do Fe são similares, verificando-se uma certa linearidade no comportamento destes elementos (Figura IV. 10 e 11); e inclusive verifica-se a formação de um pico na distribuição vertical em Fe bem definido entre os 83 e os 99 cm de profundidades, cujo valor máximo de 5,9 % ocorre à profundidade média de 90,5 cm. Entre a base da sondagem e os 78,5 cm de profundidade o rácio $[S]/[Fe]$ varia entre 6,3 e 20,7, mas geralmente não excede 12; acima desta profundidade surgem rácios superiores de ~18 – 33 (Figura IV. 10), mas os dois elementos não aparentam apresentar uma correlação entre si (Figura IV. 11). Apesar da linearidade positiva que se verifica entre o Fe e o S abaixo dos 78,5 cm de profundidade, sugerindo a ocorrência destes metais na mesma fase do sedimento, ao longo da coluna sedimentar ALC-S de um modo geral o Fe tende a surgir em concentrações mais elevadas nos sedimentos cujo teor em S é baixo ($r = -0,49$; Anexo III. 5).

A distribuição vertical do Cr, Ni, Cu, Zn e Pb ao longo da coluna sedimentar encontra-se graficamente expressa na figura IV. 10, sendo esta caracterizada pela grande amplitude dos intervalos de concentração dos cinco metais (Anexo III. 1). Uma vez que no estuário superior existe um grande contributo de metais via fluvial, especialmente em Cu e Zn, devido às actividades de mineração ocorrentes na bacia hidrográfica, as oscilações que se verificam ao longo da coluna sedimentar podem reflectir variações sazonais desse *input* fluvial em função do caudal do rio Sado que apresenta um carácter torrencial (Quevauviller *et al.*, 1989; Monteiro *et al.*, 1995).

O Cr surge ao longo da coluna sedimentar num intervalo de concentrações de 95 a 153 mg kg⁻¹; apesar do seu teor mínimo e máximo ocorrer à profundidade de 96,5 e 45,5 cm, respectivamente, a tendência geral que se verifica é a de incremento deste metal da base da sondagem até à superfície (Figura IV. 10). Porém, é possível diferenciar duas secções onde este elemento surge em intervalos de concentração distintos: uma secção desde a base até aproximadamente 92 cm de profundidade, onde o Cr tende a aumentar em direcção ao topo da mesma, desde 104 até 132 mg kg⁻¹, destacando-se à profundidade média de 96,5 cm uma amostra com um teor de 95 mg kg⁻¹ (correspondendo a cerca de menos 4 mg kg⁻¹ de Cr comparativamente às amostras adjacentes); nos 72 cm superficiais de ALC-S os teores neste metal são de um modo geral superiores aos da restante coluna sedimentar (119 e 153 mg kg⁻¹).

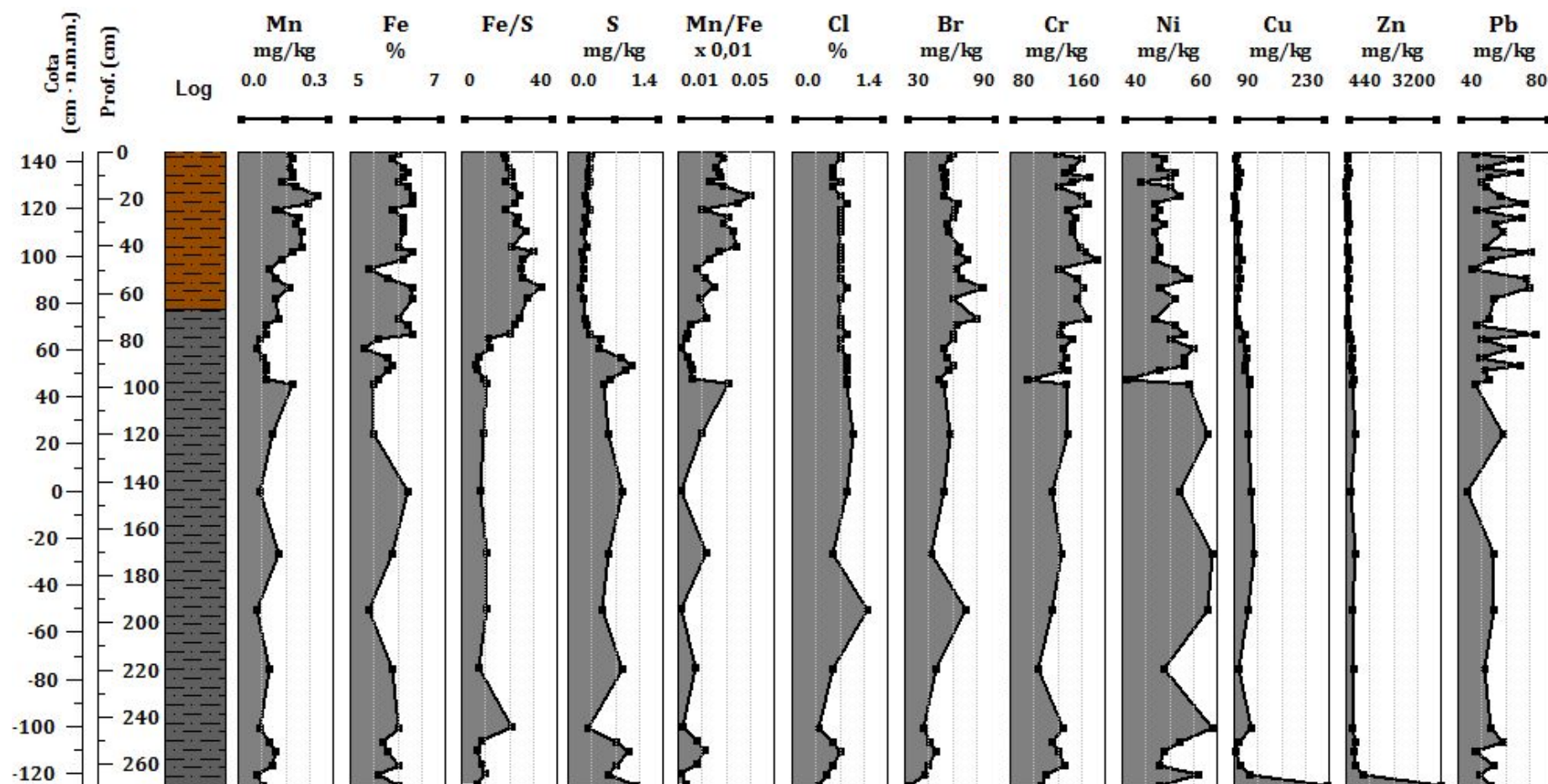


Figura IV. 10 – Distribuição vertical dos teores elementares de manganês (Mn), ferro (Fe), enxofre (S), cloro (Cl), bromo (Br), crómio (Cr), níquel (Ni), cobre (Cu), zinco (Zn) e chumbo (Pb) e dos rácios Fe/S e Mn/Fe ao longo da coluna sedimentar ALC-S, recolhida no Sapal de Alcácer do Sal.

Os teores de Ni oscilam entre 41 e 59 mg kg⁻¹; apesar de ser uma gama de concentrações relativamente estreita, é possível verificar que, de um modo geral, os sedimentos abrangidos desde a base da sondagem até aos 98 cm de profundidade apresentam teores ligeiramente superiores aos da coluna sedimentar suprajacente ([Ni]_{médio}: 0-98 cm: 49 mg kg⁻¹; 98-270cm: 53 mg kg⁻¹) (Figura IV. 10). Na secção inferior o teor em Ni oscila entre 48 e os 59 mg kg⁻¹, ocorrendo uma redução abrupta para 41 mg kg⁻¹ à profundidade média de 96,5 cm que marca a transição para a secção superior. Suprajectamente a tendência geral é a de uma redução dos teores de Ni, que variam entre 44 e 55 mg kg⁻¹, em direcção à superfície.

O Cu (91 – 228 mg kg⁻¹) e o Zn (443 – 3200 mg kg⁻¹) estão presentes nos sedimentos num intervalo de concentrações amplo e distinto entre si; todavia, apresentam perfis de distribuição vertical similares, onde é possível identificar secções similares (Figura IV. 10 e 12). A amostra que constitui a base da sondagem apresenta os teores mais elevados para ambos os elementos; e por si só pode ser considerada como uma unidade uma vez que os teores em Cu e Zn nesta amostra são 2 e 3 vezes superiores aos observados na amostra suprajacente. Na secção subjacente, que se desenvolve até à profundidade de 254,5 cm, ocorre o decréscimo dos teores de Cu e Zn até 93 e 652 mg kg⁻¹, respectivamente. Acima dos 254,5 cm de profundidade os teores de ambos os metais oscilam, mas não de forma análoga, até aos 75,5 cm de profundidade ([Cu] = 93 – 119 mg kg⁻¹; [Zn] = 574 – 724 mg kg⁻¹); destaca-se a ocorrência de um pico na distribuição elementar de ambos os elementos sensivelmente entre os 87 e os 99 cm de profundidade, que coincide com um pico de sinal inverso na distribuição do teor elementar de S ao longo da coluna sedimentar em estudo (Figura IV. 13). De um modo geral, a secção de topo apresenta teores em Cu (91 – 101 mg kg⁻¹) e Zn (443 – 548 mg kg⁻¹) inferiores ao da secção subjacente. Estes metais além de apresentarem uma correlação positiva entre si de $r = 0,68$; também se encontram correlacionados com o Cr ($r_{Cu} = -0,45$ e $r_{Zn} = -0,56$) e o Ni ($r_{Cu} = 0,49$ e $r_{Zn} = 0,41$) (Anexo III. 5).

O perfil de distribuição vertical do Pb exhibe oscilações do teor deste metal ao longo da coluna sedimentar ALC-S, entre um teor mínimo de 44 mg kg⁻¹ e um teor máximo de 71 mg kg⁻¹, a 144,5 e a 42,5 cm de profundidade, respectivamente (Figura IV. 10). Verifica-se que os teores mais elevados de Pb (>60 mg kg⁻¹) surgem acima dos 91 cm de profundidade; distinguindo-se duas secções com diferentes teores médios - [Pb]_{91-270 cm}: 52 mg kg⁻¹; [Pb]_{0-91 cm}: 58 mg kg⁻¹. Apesar de ser uma correlação muito baixa, para um nível de significância de $\alpha = 0,05$, este metal vestigial encontra-se positivamente correlacionado com o Cr ($r = 0,37$) (Anexo III. 5).

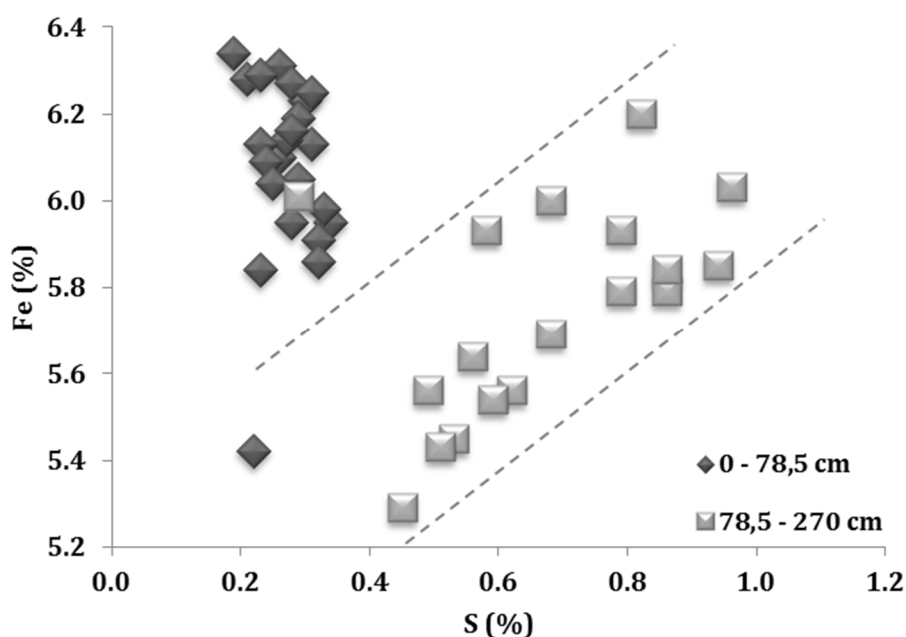


Figura IV. 11 – Relação entre o enxofre (S) e o ferro (Fe) nos sedimentos que constituem a coluna sedimentar ALC-S, representativa do Sapal de Alcácer do Sal.

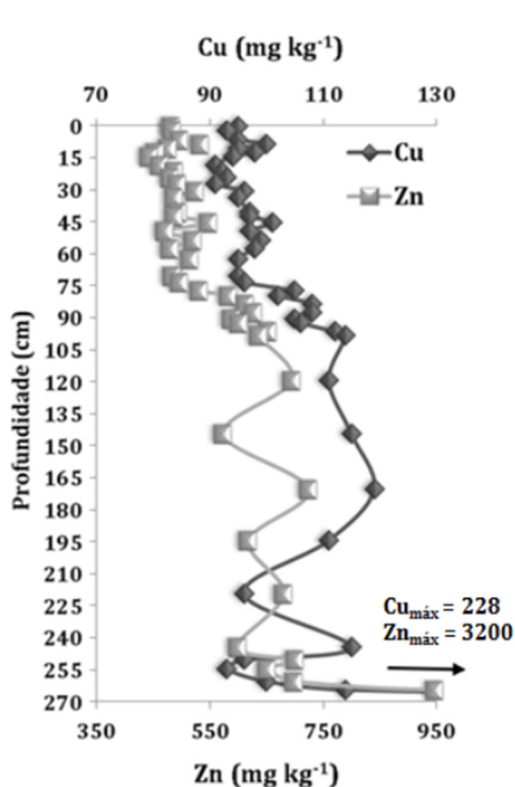


Figura IV. 12 – Variação vertical do cobre (Cu) e do zinco (Zn) ao longo da coluna sedimentar ALC-S.

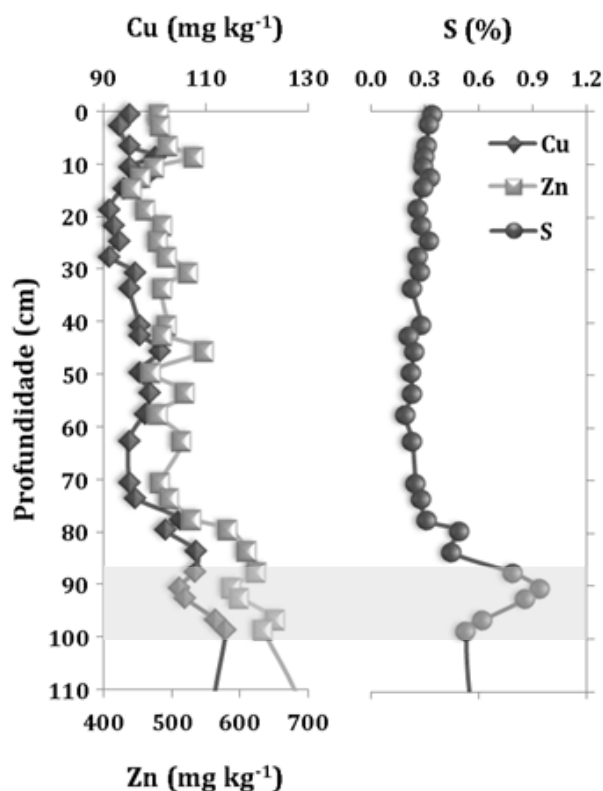


Figura IV. 13 – Comparação dos perfis de variação vertical do cobre (Cu) e zinco (Zn) com o enxofre (S) ao longo dos 110 cm superficiais da coluna sedimentar ALC-S (o sombreado cinzento assinala a ocorrência de picos na distribuição da concentração elementar).

O facto de a coluna sedimentar ALC-S ser representativa de uma sedimentação texturalmente homogênea (partículas de granulometria fina) reflecte-se na ausência de correlação entre estes cinco metais (Cr, Ni, Cu, Zn e Pb) com o Al; porém, estes exibem correlações significativas, para um nível de significância de $\alpha=0,01$, com o S e o pH (excepto o Pb) que por sua vez apresentam uma correlação entre si ($r = -0,62$) (Anexo III. 5). O Cr encontra-se positivamente correlacionados com o pH, enquanto o Ni, o Cu e o Zn apresentam uma correlação negativa; estas correlações invertem-se relativamente ao S, sendo o Ni a única excepção que não exhibe nenhuma correlação com este elemento. O Mn e o Fe, de um modo geral, também se encontram correlacionados com o S e o pH, de modo que em condições ácidas e na presença de teores relativamente elevados de S, estes dois elementos surgem em concentrações menores.

Pressupondo que é o S, em associação com o pH do sedimento, que controla a distribuição dos metais ao longo de ALC-S, efectuou-se a normalização do conteúdo metálico dos sedimentos com recurso ao S como elemento normalizador (Tabela IV. 8). Obtiveram-se padrões de distribuição vertical análogos entre si e que tendem a ser opostos ao comportamento do S (Figura IV. 14). Os teores S-normalizados máximos são 5 a 11 vezes superiores aos respectivos valores mínimos (Tabela IV. 8); e em cada perfil de distribuição vertical (excepto para o Mn) destaca-se um sector inferior onde as razões [elemento]/[S] são de um modo geral inferiores às que ocorrem no sector suprajacente, e cujo limite se situa entre os 79 e os 78 cm de profundidade (Figura IV. 14 e 18). Relativamente ao Mn o limite encontra-se posicionado a uma profundidade menor, entre os 73 e os 71 cm de profundidade.

Tabela IV. 8 – Teores S-normalizados de manganês (Mn), ferro (Fe), crómio (Cr), níquel (Ni), cobre (Cu), zinco (Zn) e chumbo (Pb) na coluna sedimentar ALC-S, na secção de topo (0 – 78,5 cm) e de base (78,5 – 270 cm) (*72 cm relativamente ao Mn).

ELEMENTO (mg kg ⁻¹)	Mn	Fe	Cr	Ni	Cu	Zn	Pb
$\frac{[Elemento]}{[S]}$	0,08 – 0,96	6,22 – 33,22	0,01 – 0,75	0,005 – 0,03	0,01 – 0,05	0,06 – 0,33	0,005 – 0,04
$\frac{[Elemento]}{[S]}$ 0–78,5* cm	0,38 – 0,96	17,50 – 33,37	0,04 – 0,08	0,01 – 0,03	0,03 – 0,05	0,14 – 0,25	0,01 – 0,04
$\frac{[Elemento]}{[S]}$ 78,5*–270 cm	0,08 – 0,32	6,22 – 20,72	0,01 – 0,04	0,005 – 0,02	0,01 – 0,04	0,06 – 0,33	0,005 – 0,02

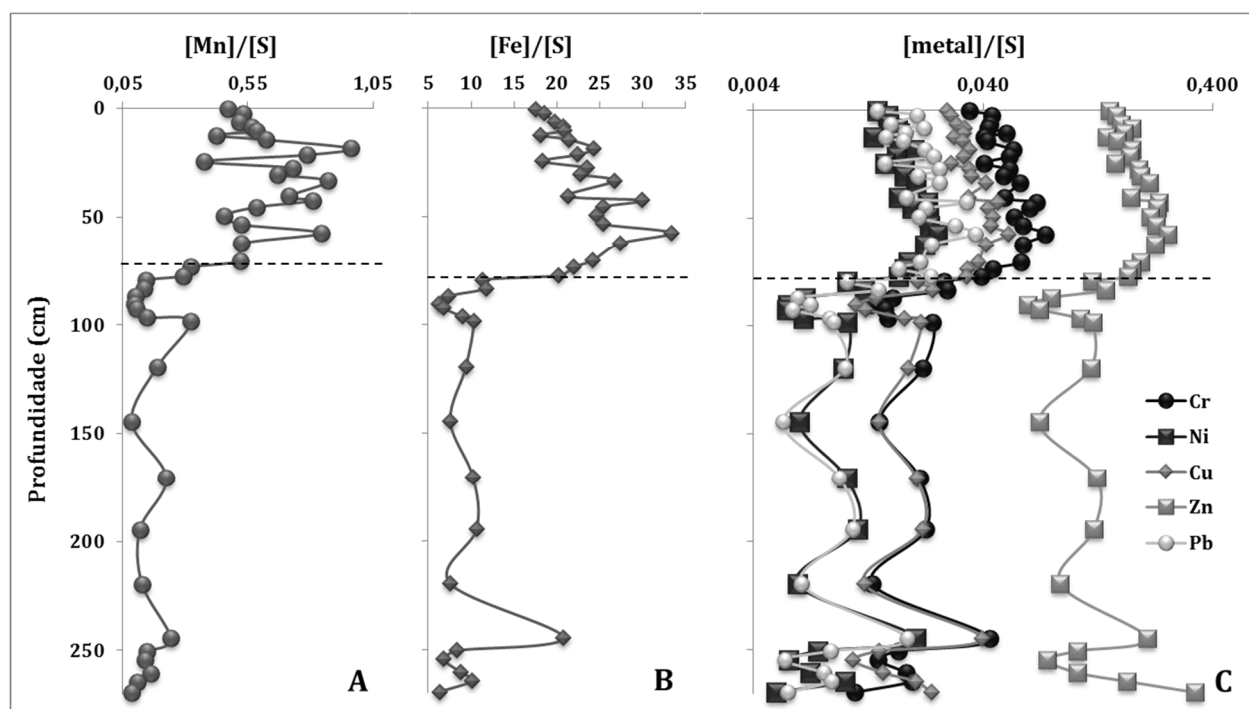


Figura IV. 14 – Distribuição vertical dos teores S-normalizados de **(A)** manganês (Mn), **(B)** ferro (Fe), **(C)** crómio (Cr), níquel (Ni), cobre (Cu), zinco (Zn) e chumbo (Pb) ao longo da coluna sedimentar ALC-S.

Os padrões de variação vertical dos valores S-normalizados dos metais presentes na figura IV. 14-C são análogos entre si, sendo praticamente coincidentes para os pares Ni-Pb e Cr-Cu, apesar de nos 78 cm do topo da coluna sedimentar ALC-S o Cr surgir em concentrações superiores relativamente ao Cu. Destaca-se a amostra basal, entre 269 e 270 cm de profundidade, em que o Cu e o Zn exibem um comportamento análogo, com valores S-normalizados superiores à amostra suprajacente, verificando-se o oposto para os restantes metais.

De 265 a 98,5 cm de profundidade observam-se oscilações nos valores S-normalizados compreendidas entre os seguintes intervalos: 0,09 - 0,32 de Mn, 6,79 - 20,72 de Fe, 0,01 e 0,04 de Cr, 0,01 - 0,02 de Ni, 0,01 - 0,04 de Cu, 0,07 - 0,21 de Zn e 0,01 - 0,02 de Pb; correspondendo os valores máximos (3 a 4 vezes o valor mínimo), com excepção para o Mn, a um pico na distribuição vertical dos metais que ocorre à profundidade média de 244,5 cm que corresponde a uma amostra de sedimento cujo teor em S (0,29 %) é inferior aos das restantes amostras desta secção. O Mn apresenta um teor máximo de 0,32 % à profundidade média de 98,5 cm. Entre os 98,5 e os 79 cm observa-se um “pico negativo” na distribuição vertical dos valores S-normalizados dos elementos presentes na figura IV. 14, com valores mínimos a ocorrer à profundidade média de 90,5 cm – rácios de 0,01 para o Cr, Ni, Cu e Pb, 0,06 para o Zn, 0,10 para o Mn e 6,22 para o Fe, em resultado de um incremento no teor em S. Relativamente ao Mn o “pico negativo” observado encontra-se pouco definido, devido à pequena diferença de teores entre a amostra à profundidade média de 90,5 cm e as amostras adjacentes, e estende-se suprajacentemente até aos 73 cm de profundidade. Suprajacentemente ao limite estabelecido aos 78,5 cm (ou de 72 cm no caso do

Mn) de profundidade, observa-se para todos os metais um incremento dos seus valores S-normalizados até à profundidade média de 57,5 cm onde atingem o valor máximo para toda a coluna sedimentar (excepto para o Mn e Zn) de 0,84, 33,37, 0,07, 0,03, 0,05, 0,25, 0,04 para o Mn, Fe, Cr, Ni, Cu, Zn e Pb, respectivamente; profundidade a partir da qual os valores S-normalizados tendem a diminuir em direcção à superfície. Enquanto o Zn apresenta um valor S-normalizado máximo de 0,33 na amostra basal; para o Mn o valor S-normalizado máximo surge à profundidade média de 18,5 cm e corresponde a um rácio de 0,96, verificando-se suprajacentemente um decréscimo geral dos valores até à superfície.

Os resultados observados levam a pressupor que a distribuição do Fe, Mn, Ni, Zn e Cu é dependente da fase do sedimento a que estão associados – matéria orgânica, óxidos-hidróxidos ou sulfuretos, que pode ser influenciada pelas condições redox vigorantes ao longo da coluna sedimentar, uma vez que na interface sedimento-água dos sedimentos imersos ocorre uma rápida transição entre condições oxidantes e redutoras.

A difusão do oxigénio na água intersticial dos sedimentos é quatro ordens de grandeza inferior comparativamente à sua difusão no ar (Armstrong & Drew, 2002), consequentemente a concentração de oxigénio em sedimentos alagados é menor e geralmente restrita a uma camada superficial milimétrica (Brotas et al. 1990; Bosselmann *et al.*, 2003). Assim sendo, em ambientes alagados as plantas, ao possuírem aerênquimas bem desenvolvidos que permitem a difusão do oxigénio das folhas para as raízes, são a principal via do fluxo de oxigénio atmosférico para o interior dos sedimentos (Sundby *et al.*, 1998; Holmer *et al.*, 2002). Porém, a penetração do oxigénio ao longo da coluna sedimentar, é influenciada pela concentração do oxigénio na coluna de água, fotossíntese, actividade de organismos bentónicos e hidrodinâmica da maré (Bosselmann *et al.*, 2003). Relativamente a este último factor, o movimento semidiurno da maré gera flutuações nos ambientes bióticos e abióticos a uma pequena escala temporal (Alongi, 1998 *in* Kuwae *et al.*, 2003), produzindo alterações nas condições redox do sedimento. Em períodos de emersão dos sedimentos, quando ocorre o rebaixamento do nível freático devido à drenagem e evaporação da água (Agosta, 1985; Anderson & Howell, 1984; Howes & Goehring, 1994), verifica-se a advecção do oxigénio atmosférico para o sedimento (Brotas *et al.*, 1990); mas aquando da imersão dos sedimentos, existe a infiltração vertical de água da maré que controla o nível da água intersticial (Hemond *et al.*, 1984; Silvestri & Marani, 2004). Deste modo, a variação espacial e temporal do nível freático estabelece o padrão de saturação do sedimento ao longo de um sapal, e consequentemente afecta o estado de oxidação e a composição biogeoquímica do substrato, gerando a estratificação das condições redox em profundidade (Cundy & Croudace, 1995).

Consequentemente, nos sapais, em resultado da entrada de oxigénio atmosférico na coluna sedimentar e/ou oxigénio libertado *in-situ* através das raízes da vegetação, a camada óxica apresenta uma espessura considerável, centimétrica a decimétrica (Lord & Church, 1983; Casey & Lasaga, 1987; Hines *et al.*, 1989), à qual se sucede subjacentemente uma camada subóxica e anóxica. Esta sucessão vertical típica

é subdividida em função dos níveis de oxigénio e de hidrogenossulfureto (HS^-) dissolvido na água intersticial, correspondendo espacialmente a diferentes vias de oxidação da matéria orgânica (Figura IV. 15).

Nos ambientes intermareais, a matéria orgânica que se deposita nos sedimentos pode ser autóctone (produzida *in situ*) ou alóctone (transportada para o interior do estuário) (Cifuentes *et al.*, 1988), e é utilizada por organismos como fonte de energia e mineralizada em carbono e nutrientes através do metabolismo desses organismos (*e.g.* Callender & Hammond, 1982; Forja *et al.*, 1994), sendo a mineralização da matéria orgânica uma das principais funções dos estuários. A presença de espécies aceitadoras de electrões no sedimento, é determinante para a ocorrência das reacções de degradação da matéria, surgindo em profundidade na seguinte sequência geral $\text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_3^- \rightarrow \text{Mn(IV)} \rightarrow \text{Fe(III)} \rightarrow \text{O}_4^{2-} \rightarrow \text{CO}_2$. De um ponto de vista simplista, a utilização dos aceptadores de electrões previamente referidos por parte dos decompositores de matéria orgânica é efectuada sequencialmente, de acordo com o oxidante termodinamicamente mais favorável; isto é, que possui maior energia livre de Gibbs por mole de carbono orgânico oxidado (Caetano, 1998 *in* Lavrado, 2003). Assim sendo, a oxidação da matéria orgânica na zona óxica do sedimento ocorre por redução do oxigénio dissolvido, na zona subóxica através da redução do nitrato e dos óxidos e hidróxidos de Mn e Fe, e na zona anóxica ocorre por meio da redução do sulfato e metanogénese (Jørgensen, 2006) (Figura IV. 15).

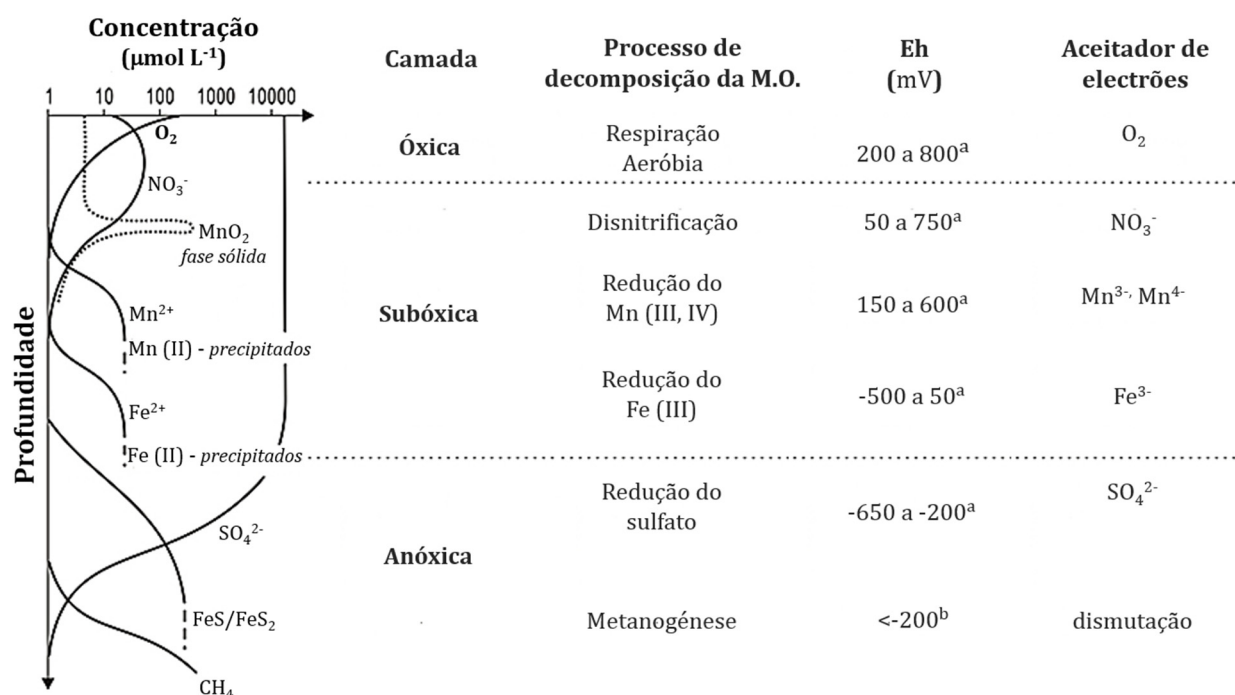


Figura IV. 15 – Perfis esquemáticos da variação da concentração de elementos e compostos na água intersticial e na fase sólida do sedimento em profundidade, em função do processo químico de decomposição da matéria orgânica (M.O.), aos quais estão associados diferentes intervalos de potencial redox (Eh) e aceptadores de electrões (modificado de Konhause, 2007) (^aMillero, 1996 *in* www.ozcoasts.gov.au/glossary/def_cd.jsp#decomp; ^bChen & Avnimelech, 1986).

Na ausência de valores da concentração de oxigénio (O_2), ou de Eh (parâmetro físico-químico que varia em função da concentração do oxigénio dissolvido na água intersticial do sedimento, reflectindo o balanço entre os processos de oxidação e redução) na coluna sedimentar ALC-S, é possível definir dois horizontes geoquímicos recorrendo à cor dos sedimentos e ao teor em matéria orgânica como medida qualitativa das condições redox. A coloração do sedimento pode variar desde amarelo/castanho, em condições oxidantes, até cinzento-escuro a preto, quando prevalecem condições redutoras, reflectindo de um modo geral diferenças na especiação química do ferro (Fe) e do enxofre (S). Entre as camadas oxidante e redutora desenvolve-se uma camada cinzenta, associada a um rápido decréscimo do potencial redox, designada por camada de descontinuidade redox (Little, 2000); a extensão de cada camada, assim como da posição da descontinuidade redox, varia com a concentração do oxigénio dissolvido na água intersticial, granulometria e teor em matéria orgânica do sedimento. Em areias médias a grosseiras, a descontinuidade redox pode surgir a alguns metros de profundidade, e a mudança de estado de oxidação ocorrer ao longo de uma distância vertical considerável; mas em colunas sedimentares caracterizadas por areia fina ou vasas, esta descontinuidade pode surgir 1 mm imediatamente abaixo da superfície e a transição é geralmente abrupta (Little, 2000) (Figura IV. 16).

Em sedimentos marinhos, a fronteira da cor dos sedimentos encontra-se associada ao limite redox Fe(II) – Fe(III); esta transição marca o início da redução do Fe (III) em Fe (II) (Lyle, 1978). Abaixo da descontinuidade redox, a penetração de oxigénio dissolvido dá-se com maior dificuldade, sendo rapidamente consumido e gera-se um ambiente redutor. Em condições redutoras e com pH inferior a 7-8, o Fe é solúvel e móvel sob a forma do ião livre Fe^{2+} ; contudo, em ambientes ricos em S e em MO, o Fe(II) pode precipitar quase na sua totalidade sob a forma de sulfuretos (Langmuir, 1997).

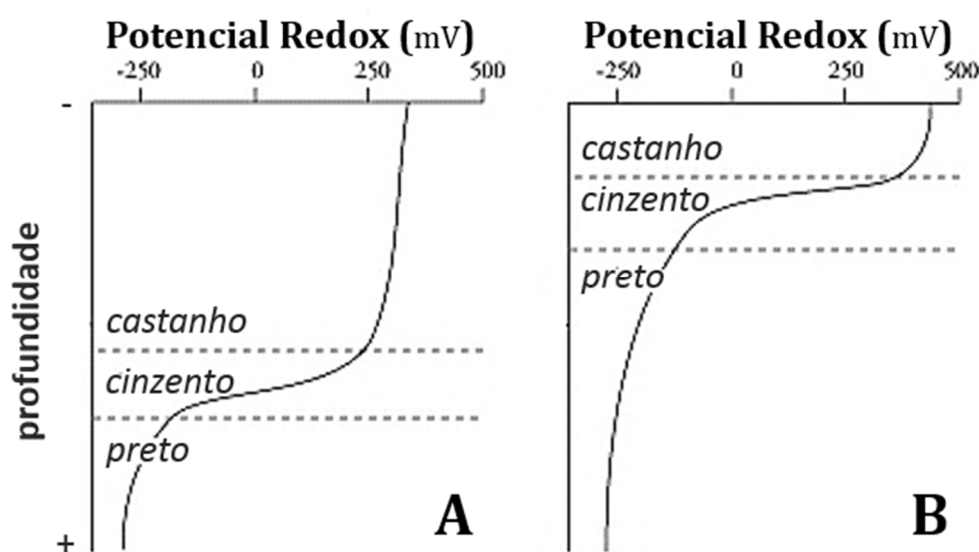
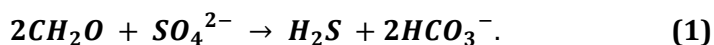


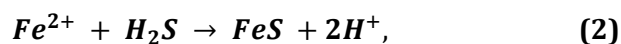
Figura IV. 16 – Exemplo de perfis-tipo da variação em profundidade do potencial redox em ambiente intermareal composto por areia média (A) ou por areia fina (B); adaptado de www.aqualex.org/elearning/marine_environment/english/chap2/chap2-4.html.

O ião sulfato é abundante nos sedimentos de sapal devido à influência da água marinha; e o aumento do S em profundidade (Figura IV. 10 e 13) é indicativo da ocorrência da redução do SO_4^{2-} , em resultado da decomposição, em ambiente anaeróbio, da matéria orgânica presente no sedimento, por bactérias sulfato-redutoras. Estas bactérias heterotróficas, que são particularmente activas em sedimentos de sapal (Lowe *et al.*, 2000), decompõem a matéria orgânica para a obtenção das unidades estruturais e de energia necessárias (Langmuir, 1997), mediando a transferência de electrões entre a matéria orgânica (doadora) e os sulfatos (receptores). Em ambiente intermareal, sob condições anóxicas, existe o domínio das reacções de redução do sulfato na mineralização da matéria orgânica (Kostka *et al.*, 2002), representada pela molécula CH_2O (sacarose) (Equação 1), e que pode ser expressa pela reacção simplificada:



Neste tipo de ambiente o sulfato, receptor preferencial de electrões, em resultado da oxidação de compostos orgânicos, é reduzido em ácido sulfídrico (H_2S), que é excretado como produto final do metabolismo das bactérias envolvidas no processo de decomposição. Enquanto a maioria do H_2S resultante desta reacção se difunde ascendentemente, podendo ser re-oxidado, outra parte é utilizada na formação de sulfuretos diagenéticos, e uma menor porção forma compostos de enxofre orgânico com a MO.

A redução do Fe (III) associado a oxi-hidróxidos de ferro sedimentares, como a goethite, é essencialmente impulsionada por factores abióticos (Kostka *et al.*, 2002). A consequente forma reduzida de ferro ferroso (Fe^{2+}), ao reagir com o ácido sulfídrico, pode gerar minerais autigénicos como sulfuretos de ferro (Equação 2). Em ambientes ricos em S e Fe, formam-se rapidamente formas amorfas metaestáveis, como o FeS (Equação 2)



que posteriormente reagem com outras espécies de S dissolvidas para gerar pirite (FeS_2). Todavia, é possível a co-precipitação de sulfuretos amorfos de outros metais (Vasconcelos *et al.*, 2010), como por exemplo, dos catiões metálicos divalentes de Cu, Co, Cr, Zn, Cd, Ni e Pb que, por apresentarem um potencial de oxirredução superior, formam sulfuretos mais insolúveis que os de Fe. Assim sendo, os sulfuretos de ferro, principalmente a pirite, são importantes depósitos de Fe, S e metais vestigiais, desempenhando uma importante função nos ciclos globais destes elementos (Langmuir, 1997).

O ciclo do enxofre encontra-se intimamente associado à redução potencial de óxidos e hidróxidos de metais, de modo que em ambiente redutor o Mn, à semelhança do Fe, encontra-se dissolvido na água intersticial do sedimento. Contudo, enquanto a redução do sulfato for suficientemente rápida a formação

de FeS irá remover todo o Fe^{2+} existente e acumular-se-á ácido sulfídrico; o Mn (II) raramente forma sulfuretos sob estas condições e acumula-se na água intersticial.

Os iões dissolvidos de Mn^{2+} e Fe^{2+} , ao migrarem ascendentemente da camada redutora, são reoxidados e precipitam formando óxidos e hidróxidos de Mn (III, IV) e Fe (III) que apresentam uma solubilidade muito baixa; contudo, a precipitação ocorre de um modo estratificado ao longo do gradiente redox vertical em resultado de diferenças na cinética e termodinâmica da reacção (Kristiansen *et al.*, 2002). Ou seja, a transição entre sedimentos oxidados e reduzidos é frequentemente marcada por uma camada pouco espessa rica em Mn e Fe na descontinuidade redox (Granina *et al.*, 2004), mas o enriquecimento diagenético do Fe inicia-se a uma profundidade superior à do Mn, devido a uma estabilidade relativamente superior das condições de redução dos óxidos e hidróxidos de Fe e a uma cinética de oxidação mais rápida do Fe^{2+} comparativamente ao Mn^{2+} que é menos sensível à reoxidação (Bosselmann *et al.*, 2003). Contudo, de um modo geral esta camada tende a exibir enriquecimentos superiores em Mn, devido a este elemento, em condições anóxicas, apresentar uma taxa de redução superior à do Fe e ocorrer a sua libertação preferencial (Naeher *et al.*, 2013). Uma vez que o comportamento de ambos os elementos é fortemente dependente dos processos de oxidação e redução dos pares Fe(II)/Fe(III) e Mn(II)/Mn(IV) (Naeher *et al.*, 2013), o rácio Mn/Fe pode ser utilizado como indicador de condições redox (Wersin *et al.*, 1991). A especiação do Mn e Fe é especialmente importante devido ao efeito indirecto na especiação de outros metais; no caso da formação de óxidos e hidróxidos, que exibem uma elevada área superficial, os elementos vestigiais são adsorvidos na sua superfície, mas também podem ser incorporados na matriz como impurezas aquando da precipitação. Contrariamente, alterações nas condições ambientais que resultem na redissolução dos óxidos e hidróxidos de Fe e Mn, podem libertar diversos metais para a coluna de água.

Na coluna sedimentar ALC-S, a zona castanha com grande quantidade de tecidos subterrâneos, representa a zona em que as raízes da vegetação colonizadora são activas, devendo-se a cor à presença de formas oxidadas de Fe, cuja formação é promovida pela acção do O_2 que se infiltra quando o sedimento se encontra emerso e/ou que é introduzido directamente no sedimento através da *Phragmites australis*. Esta macrófita emergente apresenta um extenso sistema de raízes, conseguindo alterar a rizosfera através de uma condução activa do oxigénio proveniente da atmosfera via aerênquima para as suas raízes, onde é libertado para oxidar o sedimento circundante. A coloração cinzenta escura é típica de sedimentos que contém sulfuretos diagenéticos, sendo indicativa de condições redutoras permanentes que possivelmente conduzem a uma redução significativa do anião SO_4^{2-} e que conduzem a formação de sulfuretos.

De acordo com o observado por Spencer *et al.* (2003) em sondagens efectuadas em sapais do estuário Medway (SW do Reino Unido), o contacto entre zonas de cor diferente coincide com a redoxclina medida *in situ*; por sua vez, Cundy & Croudace (1995) constataram que a superfície de contacto representa a

posição inferior do nível freático, acima do qual os níveis de água flutuam devido à inundação da maré, prevenindo a formação de uma zonação redox estável.

Na zona de redução do sulfato, é possível observar-se valores máximos de metais traço devido à precipitação de sulfatos insolúveis (*e.g.* Zwolsman *et al.*, 1993; Cundy & Croudace, 1995; Spencer *et al.*, 2003). Em condições anóxicas pode ocorrer a redução de Cu(II) em Cu(I) que precipita subsequentemente como uma fase sulfuretada independente (CuS ou C_2S) ou que é incorporado por sulfuretos de Fe; por sua vez o Zn precipita facilmente como ZnS, que pode ser incorporado na pirite ou que por vezes surge como uma fase independente de esfalerite autigénica. Nas mesmas condições, o Ni também forma sulfuretos insolúveis que podem ser incorporados pela pirite; todavia esta integração é cineticamente lenta, tendendo a limitar a sua concentração em sulfuretos autigénicos.

Pelos motivos anteriormente mencionados, pressupõe-se que abaixo dos 79 cm de profundidade o Cu, o Zn e, em menor extensão, o Ni, se encontram ligados a sulfuretos devido a apresentarem os teores mais elevados nesta secção da coluna sedimentar; esta também é caracterizada por apresentar teores elevados de S (0,3 a 1,0%), comparativamente às secções suprajacentes, possivelmente em resultado da redução do sulfato por bactérias. Contudo, efectuou-se a análise mineralógica por difractometria de raios X das amostras 79 – 80, 170 – 171 e 269 – 270 cm e somente na última foi detectada a presença de pirite.

O comportamento do par de elementos Mn-Fe ao longo de ALC-S (Figura IV. 10) mostra um incremento do rácio Mn/Fe em direcção à superfície, permitindo distinguir duas secções na coluna sedimentar; contudo o intervalo de variação deste rácio, entre as duas secções, não é muito distinto, devido à ocorrência de alguns picos na distribuição vertical do Mn/Fe na secção basal. A secção basal, até aos 72 cm de profundidade, exhibe rácios de 0,011 a 0,031, enquanto a secção superficial, acima dos 72 cm de profundidade, exhibe valores que oscilam entre 0,018 e 0,040. O valor máximo de Mn/Fe observado ao longo de ALC-S ocorre à profundidade média de 18,5 cm, correspondendo a um pico na distribuição vertical de ambos os elementos (Mn = 0,25 %; Fe = 6,31 %) e coincidindo com o teor máximo em Mn. Enquanto os teores mais elevados em Fe começam a surgir sensivelmente acima de 78,5 cm de profundidade, para o Mn esse incremento só se verifica aproximadamente a partir dos 72 cm de profundidade, estando esta observação concordante com o facto de os óxidos e hidróxidos de Mn e de Fe precipitarem de um modo estratificado. De um modo geral, os teores de Mn e Fe na secção abaixo do limite que provavelmente marca o início da precipitação de cada um dos elementos sob a forma de óxidos e hidróxidos de Mn e/ou Fe não excedem os 0,1 e os 6,0%, respectivamente; a ocorrência de alguns picos de concentração nesta secção, representativa de ambiente redutor, podem ser uma evidência de camadas enriquecidas em óxidos e hidróxidos de Mn e Fe que correspondem a relíquias de antigas posições da descontinuidade redox que estão a sofrer um processo de dissolução lenta em ambiente anaeróbio (Mizandrontsev, 1984 *in* Granina *et al.*, 2004; Granina *et al.*, 1993 *in* Granina *et al.*,

2004). Na secção suprajacente os teores de ambos os metais são de um modo geral superiores, mas exibem uma distribuição vertical irregular, sem a ocorrência de um valor máximo bem definido; tal facto pode estar associado a uma variação constante da fronteira redox em resultado das frequentes inundações da maré. Sendo os sapais regularmente inundados, apresentam um nível freático dinâmico que impede a estruturação de uma zonação redox estável; no Sapal de Alcácer do Sal, de acordo com dados preliminares obtidos no âmbito do Projecto MicroDyn, o tempo de submersão da superfície a uma cota de 1,5 m (n.m.m.) é na ordem das 2 horas dia⁻¹.

Na secção acima dos 72 cm de profundidade os teores de Cr variam de 119 a 153 mg kg⁻¹ (Figura IV. 10), sendo de um modo geral superiores às concentrações observadas na secção inferior que poderá corresponder à zona de redução do ferro e do sulfato. Constatase que de um modo geral os teores de Cr são mais elevados quando o S está presente em menores concentrações, e que o seu incremento ocorre tendencialmente a par do incremento em Fe e Mn (Figura IV. 10) sugerindo a associação deste metal vestigial à ocorrência de óxidos e hidróxidos de Fe-Mn; tais observações traduzem-se nos seguintes coeficientes de correlação $r_{Cr-S} = -0,62$, $r_{Cr-Mn} = 0,62$ e $r_{Cr-Fe} = 0,43$ (Anexo III. 5). O Cr surge no ambiente em dois estados de oxidação termodinamicamente estáveis – Cr(III) e Cr(VI), e o seu comportamento é intimamente dependente da sua especiação, que por sua vez é função do pH e do potencial redox do ambiente. Apesar de em condições aeróbias o estado hexavalente ser termodinamicamente favorecido, o Cr(VI) raramente é encontrado em ambientes aquáticos (Barnhart, 1997); por exemplo, na presença de grandes quantidades de matéria orgânica pode ser reduzido em Cr(III) e adsorvido pelo material particulado; no caso de não ser adsorvido, pode formar grandes complexos polinucleares não solúveis. Em condições anóxicas o Cr(VI) é reduzido em Cr(III) através do S^{2-} e Fe^{2+} presente no sedimento; porém, devido a uma certa incompatibilidade estrutural e electrónica com os cristais de pirite, a sua captação nestes sulfuretos é muito limitada (Tribovillard *et al.*, 2006). Em ambiente de pH>6, situação que se verifica nos 72 cm superficiais da coluna sedimentar ALC-S, a maioria do Cr(III) em solução rapidamente precipita em $(Fe,Cr)(OH)_3$, conduzindo à acumulação de Cr no sedimento. Apesar de os seus catiões hidroxilo e aqua-hidroxilo (*e.g.* $Cr(OH)_2^+$, $Cr(H_2O)_4(OH)_2^+$) poderem precipitar como $Cr(OH)_3$ ou Cr_2O_3 quando o pH é elevado, abaixo dos 72 cm de profundidade o pH do sedimento nunca excede o valor de 7,1. Deste modo, ambos os factos são indiciadores da provável causa para a ocorrência de concentrações de Cr relativamente menores na camada inferior da coluna sedimentar ALC-S.

Teores de $Pb \geq 60$ mg kg⁻¹ surgem acima dos 91 cm de profundidade, encontrando-se este limite na parte superior da camada onde se pressupõe que ocorra a precipitação de sulfuretos; contudo verifica-se que estes teores mais elevados podem ser resultantes de um contributo antrópico, uma vez que estes valores ocorrem intervaladamente entre amostras cujos teores de 46 a 50 mg kg⁻¹ são similares aos que ocorrem abaixo dos 91 cm de profundidade (Figura IV. 10).

A datação por radiocarbono das amostras correspondentes às profundidades médias de 78,5 e 268,5 cm, devolveu idades de 600 e 685 Cal BP; ou seja, a coluna sedimentar ALC-S corresponde à deposição de sedimento desde o início do século XIV, a uma taxa média de 0,39 cm ano⁻¹. Entre a base e os 78,5 cm, a deposição de sedimento ocorreu ao longo de um período de 85 anos, correspondendo a uma taxa de sedimentação de 2,24 cm ano⁻¹. Suprajacentemente, os sedimentos depositaram-se, desde o início do século XV, a uma taxa de 0,13 cm ano⁻¹.

IV.3.B. Comparação da coluna sedimentar ALC-S com sondagens efectuadas no estuário superior

São escassos e espaçados no tempo os estudos efectuados em coluna sedimentares no Estuário Superior do Sado, baseando-se a presente comparação nos trabalhos de Oliveira *et al.* (1999) e Quevauviller *et al.* (1989). Para a coluna sedimentar estudada pelos últimos autores, as concentrações dos metais analisados por absorção atómica (Zn e Cu) e fluorescência de raios X (Pb e Ni) na fracção <63 µm do sedimento, são expressas sob a forma de um rácio com o teor do mesmo elemento para a crosta; deste modo, na presente secção da dissertação serão comparadas somente as tendências de distribuição vertical dos elementos.

Na planície aluvial da ribeira de Santa Catarina, que aflui ao Rio Sado na sua margem direita a montante de Alcácer do Sal, foram efectuadas sondagens curtas mensalmente ao longo do ano de 1994 (na presente dissertação designadas por RSC); os teores médios anuais de metais nos 20 cm de sedimento superficial, resultando da análise de amostras com 5 cm de espessura, encontram-se expressos na tabela IV. 9. Os metais exibem padrões de variação mensal similares, que aparentam estar associados ao carácter sazonal do caudal fluvial, uma vez que, de um modo geral, os teores mais elevados ocorreram em Janeiro e Dezembro, enquanto os teores mais baixos foram detectados em Maio (Oliveira *et al.*, 1999). Os teores médios apresentados por Oliveira *et al.* (1999) não são muito distintos dos obtidos nos 19 cm superficiais da coluna sedimentar ALC-S (Tabela IV. 9). Porém, ao longo do ano considerado, os teores de Mn e de Zn variaram de 0,09 a 0,17 % e de 201 a 773 mg kg⁻¹, respectivamente; e concentrações de Zn superiores a 700 mg kg⁻¹ só surgem nos sedimentos de ALC-S que se depositaram em profundidades superiores a 170 cm. Os teores médios de Fe, Ni e Cu nos 19 cm superficiais de ALC-S são claramente superiores aos obtidos em RSC, cujo teor máximo de Fe e Ni em 1994 nunca alcançou o valor médio obtido para ALC-S_{0-19cm}. Em 1994 os teores de Cu em RSC oscilaram entre 41 e 110 mg kg⁻¹, estando o teor médio de Cu em ALC-S_{0-19cm} englobado neste intervalo de concentrações.

Uma sondagem de aproximadamente 80 cm efectuada na zona de Alcácer do Sal em 1986 apresenta concentrações de Pb e Ni constantes ao longo da coluna sedimentar; o mesmo se sucede para o Cu e o Zn, excepto nos 10 cm superficiais onde os seus teores duplicam; este incremento, de acordo com

Quevauviller *et al.* (1989), é congruente com o início da exploração mineira industrial na década 60 do Séc. XIX. Porém, na coluna sedimentar ALC-S o que se verifica é que os teores de Ni, Cu e Zn são mais elevados junto à base, diminuindo em direcção à superfície, verificando-se uma acentuada redução dos teores de Cu e de Zn dos 99 para os 71 cm de profundidade.

Tabela IV. 9 – Teores médios de Mn, Fe, Ni, Cu e Zn para os 19 cm da coluna sedimentar ALC-S e teores médios anuais dos mesmos metais para a coluna sedimentar RSC (^a Oliveira *et al.*, 1999; n.d. – *não indicado*).

SONDAGEM	Mn (%)	Fe (%)	Ni (mg kg ⁻¹)	Cu (mg kg ⁻¹)	Zn (mg kg ⁻¹)
ALC-S (0-19 cm)	0,18	6,09	49	95	479
RSC ^a (0-20 cm)	<i>n.d.</i>	2,79	12	72	505

IV.3.C. Comparação da coluna sedimentar ALC-S com sondagens efectuadas no estuário inferior

As colunas sedimentares correspondentes às sondagens efectuadas nos sapais do estuário inferior foram previamente objecto de estudo em trabalhos universitários de licenciatura e de mestrado; a informação relativa ao seu estudo sedimentológico e geoquímico encontra-se compilada em Moreira *et al.* (2005), Sousa (2006), Ferreira (2007) e Freitas *et al.* (2008). As colunas sedimentares presentes na bibliografia mencionada foram recolhidas no Sapal da Malha da Costa (MC3), no Sapal da Carrasqueira (CAR2) e no Sapal do Faralhão (FAR4).

O limite entre ambientes intermareais, estabelecido com base nos níveis da maré, não varia significativamente ao longo do estuário inferior (Tabela IV. 10). A transição do alto para o baixo sapal ocorre a uma profundidade de 44, 33,5 e 41 cm em MC3, CAR2 e FAR4, respectivamente; mas somente CAR2 alcançou o raso de maré antigo, correspondendo os 47 cm basais a sedimentos depositados neste tipo de ambiente.

Tabela IV. 10 – Limites altimétricos dos ambientes intermareais (de acordo com Davis & Fitzgerald, 2004), que se desenvolvem ao longo do estuário inferior do Sado.

COTA (m - n.m.m.)	NM PM AM	↔	NM PM	↔	NM PM AV
Sapal da Malha da Costa	0,71		1,11		1,51
Sapal da Carrasqueira	0,73	Baixo Sapal	1,13	Alto Sapal	1,53
Sapal do Faralhão	0,71		1,12		1,53

Uma vez que factores texturais, composicionais e físico-químicos do sedimento afectam o modo como os metais vestigiais se distribuem ao longo de uma coluna sedimentar, de seguida apresenta-se a caracterização sedimentológica e geoquímica das três colunas sedimentares do estuário inferior (Figura IV. 18 a 22, Tabela IV. 11 e Anexos III. 6 a 14), com base na literatura existente, de modo a suportar as considerações tecidas sobre o comportamento do Cu, Zn, e Pb ao longo das colunas sedimentares em estudo.

Tabela IV. 11 – Intervalo de variação dos parâmetros sedimentológicos e de alguns metais de interesse ambiental nos sedimentos das colunas sedimentares MC3, CAR2, FAR4 (estuário Inferior) e ALC-S (estuário superior) (* dados referentes aos 119 cm superficiais).

PARÂMETRO	ESTUÁRIO INFERIOR			ESTUÁRIO SUPERIOR ALC-S*
	MC3	CAR2	FAR4	
Fracção Fina	≥91,9	≥84,9	≥96,9	94,7 – 98,4
M.O. (%)	8,5 – 21,6	8,1 – 24,1	10,5 – 21,5	7,5 – 9,9
LOI (%)	13,4 – 30,4	17,4 – 44,0	14,1 – 22,9	-
ω (%)	46,8 – 145,9	89,7 – 264,1	72,7 – 146,7	95,0 – 129,9
pH	5,6 – 7,3	3,9 – 7,2	5,5 – 7,0	7,1 – 7,8
Cu	37 – 64	38 – 79	40 – 136	91 – 114
Zn	87 – 261	97 – 358	67 – 204	443 – 654
Pb	16 – 68	15 – 32	13 – 171	46 – 73

IV.3.C.1. Comparação de parâmetros sedimentológicos

À semelhança do que se verifica na coluna sedimentar ALC-S, nas sondagens efectuadas ao longo do estuário inferior também existe uma homogeneidade textural ao longo de toda a coluna sedimentar que é essencialmente composta por partículas de granulometria fina (dimensão inferior a 63 µm), verificando-se uma tendência geral da diminuição da componente fina em direcção à superfície, acompanhada por um aumento do teor em MO (Figura IV. 18 e Anexos III. 6 a 8).

Os sedimentos analisados são vasas, apesar de algumas amostras serem classificadas como vasas ligeiramente arenosas devido à presença de fibras vegetais que são contabilizadas como partículas de dimensão grosseira (>63 µm). Esta situação destaca-se principalmente no Sapal da Carrasqueira (CAR2), verificando-se que acima dos 128 cm de cota a fracção fina corresponde a 85 – 92 % da amostra total, sendo de um modo geral a fracção grosseira composta exclusivamente por material vegetal. Porém, o mesmo também ocorre no Sapal da Malha da Costa (MC3); entre a base da sondagem e 135,5 cm de cota a componente grosseira é inferior a 2 %, e acima desta cota existe um incremento de partículas grosseiras (exclusivamente de origem orgânica) para 4 a 8 % da amostra total. Em FAR4, no

Sapal do Faralhão, embora os sedimentos não apresentem uma componente grosseira significativa, uma vez que esta não excede os 4 %, constata-se que nos 19 cm superficiais desta coluna sedimentar a fracção >63 µm é composta por mais de 90 % de matéria vegetal.

Os teores máximos de MO nas sondagens do estuário inferior duplicam os teores máximos obtidos em ALC-S, sendo nos níveis superficiais de CAR2 que a componente orgânica é mais elevada. Nos 17 cm superficiais de CAR2, os sedimentos que se depositaram em ambiente de alto sapal, apresentam material vegetal de dimensão >63 µm na ordem dos 9 a 11% e exibem os teores mais elevados de MO (19,6 a 24,1%). A componente orgânica apresenta o seu valor máximo à superfície, decrescendo em profundidade até à cota de 110 cm, abaixo da qual os teores de MO oscilam entre 8,1 e 11,4%. A tendência geral de variação em profundidade da matéria orgânica ao longo das colunas sedimentares que caracterizam o Sapal da Malha da Costa (MC3) e do Faralhão (FAR4) é relativamente análoga à observada no Sapal da Carrasqueira (CAR2), ocorrendo uma diminuição dos teores de MO em profundidade desde a superfície (21,6% em MC3; 19,9% em FAR4) até à cota de 121,5 e 134,5 cm em MC3 e FAR4, respectivamente, abaixo da qual este parâmetro sedimentológico varia num pequeno intervalo de valores (MC3: 8,5 – 11,6 %), ou continua a diminuir mas de um modo menos acentuado (FAR4: 15,3 % → 10,5-15,2 %).

Relativamente aos resultados do teor em MO dos sedimentos na coluna sedimentar MC3, os ensaios de queima na mufla foram efectuados por 2 operadores diferentes e em aparelhos distintos, tendo resultado algumas disparidades nos valores obtidos; todavia o padrão geral que exibem é similar (Figura IV. 17). Os teores em MO obtidos pelo Operador A são os que se encontram expressos na tabela IV. 11, sendo inferiores aos obtidos pelo Operador B, entre 11,7 e 24,4 % (dados não publicados). Comparando os teores em MO obtidos por cada operador na camada abaixo dos 126 cm de profundidade, onde os valores são relativamente constantes, verifica-se que os resultados do Operador B ($12,5 \pm 0,6$ %) apresentam menor variabilidade que os resultados do Operador A ($9,8 \pm 1,0$ %) que se traduzem em coeficientes de variação de 4,8 e 10,2 %, respectivamente. Contudo, devido a um maior número de amostras analisadas entre os 126 cm de profundidade e a superfície, o que confere maior detalhe, os valores utilizados serão os obtidos pelo Operador A, que se encontram publicados em Moreira *et al.* (2005) e Freitas *et al.* (2008).

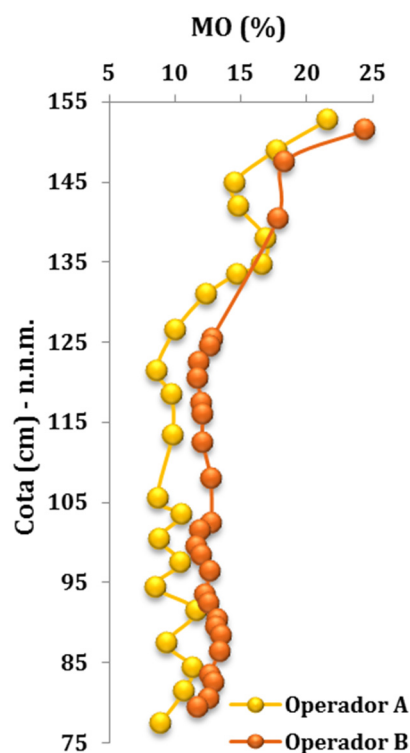


Figura IV. 17 – Variação vertical do teor em matéria orgânica (MO), determinado por dois operadores, ao longo da coluna sedimentar MC3.

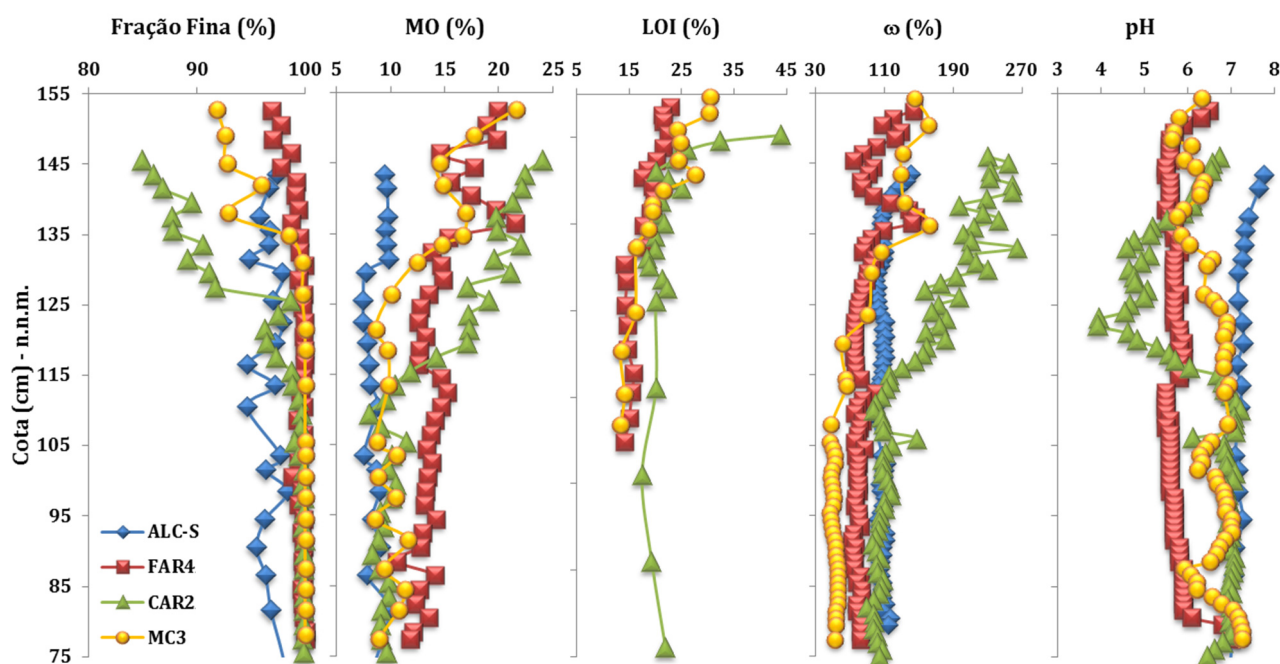


Figura IV. 18 – Distribuição vertical da fracção fina (partículas $<63 \mu\text{m}$) do sedimento, do teor em matéria orgânica, da perda ao rubro (LOI), teor em água (ω) e potencial hidrogénico (pH) ao longo de colunas sedimentares que caracterizam as principais áreas intermareais do Estuário do Sado.

Esta tendência geral de uma diminuição mais acentuada do teor em matéria orgânica, sucedida por um decréscimo ténue ou pela constância desses teores, que se observa nas colunas sedimentares recolhidas no estuário inferior poder-se-á dever ao facto de as taxas de mineralização do carbono orgânico presente nos sedimentos ser superior quando estes se encontram em contacto com o ar, comparativamente a períodos de emersão (Sasaki *et al.*, 2008). Porém, em FAR4 (Sapal do Faralhão) e MC3 (Sapal da Malha da Costa) destaca-se a ocorrência de um pico de MO entre aproximadamente os 135 e os 139 cm de cota, que em FARA corresponde ao valor máximo observado (21,5%) e em MC3 é na ordem dos ~17 %.

Nos ambientes intermareais a matéria orgânica que se deposita nos sedimentos pode ser autóctone (produzida *in situ*) ou alóctone (transportada para o interior do estuário) (Cifuentes *et al.*, 1988); tendo a vegetação colonizadora do sapal um papel preponderante na presença de elevados teores em MO nas camadas superficiais de uma coluna sedimentar. Além dos órgãos subterrâneos das plantas colonizadoras do sapal, também os seus órgãos aéreos contribuem para o teor em matéria orgânica nas camadas superficiais de sedimento, uma vez que ao entrarem em senescência caem sob a forma de detritos orgânicos que podem ser incorporados no sedimento (Caçador & Duarte, 2011). Por exemplo, numa área de sapal da laguna de Veneza (Itália), colonizada pela espécie *Sarcocornia fruticosa* (anteriormente referida na bibliografia como *Arthrocnemum fruticosum*), foi recolhida uma coluna sedimentar de 50 cm composta por sedimento vasoso (72 a 80 % de siltes); a distribuição vertical do seu conteúdo em MO apresentou um teor máximo de 27% à superfície, decrescendo em profundidade

até à base da sondagem, onde se registou um valor de 9% (Scarton *et al.*, 2002). Porém, os valores máximos de MO poderão não ocorrer imediatamente à superfície; o que se verifica através da aferição da distribuição em profundidade da biomassa subterrânea da mesma planta halófito, em Novembro de 2004 e Abril de 2005, ao longo de duas sondagens curtas (~30 cm) provenientes do Sapal da Mitrena, na margem direita do estuário inferior do Sado, indica que os tecidos subterrâneos da *Sarcocornia fruticosa* se concentram nos primeiros 15 cm de profundidade, com os valores mais elevados de biomassa subterrânea a ocorrer em torno dos 7,5 cm de profundidade (Martins *et al.*, 2008). Outra espécie que coloniza o alto sapal ao longo do estuário inferior do Sado é a *Halimione portulacoides*; esta planta halófito nos sapais do Rosário e Pancas, situados na margem esquerda do estuário do Tejo, exhibe raízes que penetram no sedimento até uma profundidade de 23 cm (Tanacković *et al.*, 2008). No Sapal de Corroios, também na margem esquerda do estuário do Tejo, a biomassa subterrânea de *Halimione portulacoides* surge essencialmente ao longo de 35 cm de profundidade, mas exibindo um valor máximo aos 15 cm (Reboreda & Caçador, 2007). Em FAR4 (Sapal do Faralhão) o teor máximo de MO ocorre à profundidade média de 16,5 cm, e em MC3 (Sapal da Malha da Costa) observa-se em torno dos 15 – 18 cm de profundidade um pico na distribuição vertical do teor em MO; em ambos os casos, os valores obtidos podem corresponder a um máximo de biomassa subterrânea.

Apesar de nos 13 cm superficiais de ALC-S os teores em MO na ordem dos 10 % serem de um modo geral superiores aos sedimentos subjacentes, não alcançam os teores obtidos no estuário inferior. Diferenças no tipo de vegetação colonizadora do sapal e a época do ano em que foi efectuada cada sondagem podem influenciar directamente o teor em matéria orgânica na camada superficial de sedimento, uma vez que as propriedades do sedimento variam em resultado das espécies que dominam a associação de plantas halófitas (Blum & Cristian, 2004), cuja produção de biomassa apresenta uma variação sazonal (Lee, 1990; Scarton *et al.*, 1998; Scarton *et al.*, 1999; Caçador *et al.*, 2000; Pont *et al.*, 2002; Scarton *et al.*, 2002; Caçador *et al.*, 2004; Darby, 2006; Negrin *et al.*, 2012; Wersal *et al.*, 2013). As plantas vasculares de sapal geralmente apresentam uma produção de biomassa subterrânea que iguala ou excede os valores de biomassa aérea (Blum & Cristian, 2004), especialmente em sapais maduros onde a intensa competição por nutrientes resulta num aumento da quantidade de tecidos subterrâneos (Gross *et al.*, 1991 in Caçador *et al.*, 2000), e que contribui para a acumulação de matéria orgânica que é a responsável pela manutenção da posição vertical do sapal em resposta à subida do nível do mar e à compactação do solo do sapal (Darby, 2006).

Enquanto no estuário inferior o alto sapal se encontra coberto por vegetação típica deste ambiente, como *Sarcocornia fruticosa* e da *Halimione portulacoides*, em Alcácer do Sal, devido à maior influência de água doce, desenvolve-se um denso canavial de *Phragmites australis*. Para esta última espécie, os dados existentes na bibliografia indicam que a sua biomassa subterrânea esta pode variar significativamente de acordo com a localização do ambiente intermareia; mas que pode exhibir valores

semelhantes aos obtidos para as espécies *Sarcocornia fruticosa* e *Halimione portulacoides* (Tabela IV. 12), cuja biomassa subterrânea por sua vez também varia em função da localização do sapal.

Tabela IV. 12 – Valores de biomassa subterrânea de diversas plantas halófitas em diferentes ambientes intermareais (^a - valores inferidos a partir da observação de gráficos).

ESPÉCIE	LOCALIZAÇÃO		PERÍODO DE AMOSTRAGEM	BIOMASSA SUBTERRÂNEA (g m ⁻²)	REFERÊNCIA
<i>Sarcocornia fruticosa</i>	Estuário do Tejo <i>Portugal</i>	Sapal do Rosário	Outubro 2001 – Junho 2002	4252 - 5354	Caçador <i>et al.</i> , 2009
		Sapal de Alcochete	Maio 1997	3257	Canário <i>et al.</i> , 2010
		Laguna de Venezia <i>Itália</i>	Setembro 1994 – Outubro 1995	Máximo: 4314 B. s. viva (méd): 2829 B. s. viva (máx): 3734	Scarton <i>et al.</i> , 1998 Scarton <i>et al.</i> , 2002
		Delta do Ebro <i>Espanha</i>	Janeiro 1995 – Dezembro 1995	B. s. viva: 169 – 793 B. s. morta: 77 – 149	Curcó <i>et al.</i> , 2002
		Delta do Ródano <i>França</i>	Novembro 1995	B. s. viva: 1155 B. s. morta: 243	Pont <i>et al.</i> , 2002
<i>Halimione portulacoides</i>	Estuário do Tejo <i>Portugal</i>	Sapal de Corroios	Julho 1991 – Julho 1992	4000 ^a – 8000 ^a	Caçador <i>et al.</i> , 2000
			Junho 1998 – Abril 1999	3500 ^a – 6600 ^a	Caçador <i>et al.</i> , 2004
		Sapal do Rosário	Outubro 2001 – Junho 2002	3576 – 4476	Caçador <i>et al.</i> , 2009
		Sapal de Alcochete	Maio 1997	1166	Canário <i>et al.</i> , 2010
		Sapal de Pancas	Junho 1998 – Abril 1999	1200 ^a – 2700 ^a	Caçador <i>et al.</i> , 2004
<i>Phragmites australis</i>	Delta do rio Pó <i>Itália</i>		Setembro 1994 – Outubro 1995	Máximo: 5600 B. s. viva (méd): 3251 B. s. viva (máx) : 4087	Scarton <i>et al.</i> , 2002
	Delta do rio Mobile-Tensaw <i>E.U.A.</i>		Janeiro 2006 – Dezembro 2007	500 ^a - 1610	Wersal <i>et al.</i> , 2013

No sapal de Corroios (estuário do Tejo) a *Halimione portulacoides* exibe uma acentuada sazonalidade na produção de biomassa subterrânea; mas obtiveram-se os valores similares de biomassa subterrânea para esta planta halófitas ao longo de dois intervalos de tempo distinto (Caçador *et al.*, 2000; Caçador *et al.*, 2004). Porém, ao longo do mesmo estuário (estuário do Tejo) a biomassa subterrânea de *Halimione portulacoides* é variável, contribuindo para 90 % e 54 % da biomassa total no Sapal de Corroios e de Pancas, respectivamente; o que poderá estar associado ao facto do primeiro sapal estar sujeito a maiores amplitudes do valor de salinidade (Caçador *et al.*, 2004). No Sapal do Rosário, de Outubro de 2001 a Junho 2002, a biomassa subterrânea de *Halimione portulacoides* contribuiu para 81 a 97% da biomassa total, sendo estes valores semelhantes aos obtidos para o Sapal de Corroios (Caçador *et al.*, 2004). No

Sapal de Alcochete os valores de biomassa subterrânea de *Halimione portulacoides* sendo são semelhantes ao limite inferior do intervalo de valores obtidos para o Sapal de Pancas que se localiza a nordeste do primeiro.

Também a *Sacocornia fruticosa* apresenta variação nos valores de biomassa subterrânea ao longo do Estuário do Tejo; o valor de biomassa subterrânea desta espécie no Sapal de Alcochete foi inferior aos valores obtidos no Sapal do Rosário, que se localiza numa posição mais a jusante relativamente ao primeiro; porém, é preciso ter em conta que estes estudos foram efectuados em diferentes anos e em diferentes estações do ano.

Caetano *et al.* (2007) apresenta valores de biomassa subterrânea de *S. fruticosa* para o sapal do Rosário (Estuário do Tejo) superiores aos obtidos no sapal de Castro Marim (estuário do Guadiana), o que poderá ser reflexo de uma resposta adaptativa da planta halófita ao ambiente envolvente, indicando de uma intensa competição por nutrientes no sapal do Tejo. A biomassa subterrânea desta espécie ao longo de uma camada de sedimento de 30 cm varia entre aproximadamente 200 e 650 g m⁻² no Sapal do Rosário, ocorrendo um pico na sua distribuição vertical aproximadamente aos 15 cm de profundidade; e não excede os 150 g m⁻² no sapal de Castro Marim, ocorrendo o seu valor máximo em torno dos 5 cm profundidade que forma um pico bem definido a partir do qual a biomassa subterrânea vai diminuindo em profundidade.

Os valores de biomassa subterrânea de *Sarcocornia fruticosa* num sapal da laguna de Veneza são superiores aos obtidos em outros ambientes costeiros mediterrâneos, como o delta do Ebro e o delta do Ródano (Scarton *et al.*, 1998). De acordo com os autores, o facto de o sapal na laguna de Veneza ser regularmente inundado por água salina aquando o preia-mar, e geralmente durante diversas horas por dia, resulta na ocorrência de valores de biomassa área inferiores e de biomassa subterrânea superiores comparativamente aos obtidos nos outros dois locais; sendo o baixo rácio de biomassa aérea : subterrânea existente um indicador de *stress* ambiental (Schubauer & Hopkinson, 1984 *in* Scarton *et al.*, 1998).

O baixo rácio biomassa aérea : subterrânea de 0,14 para a *Phragmatites australis* do delta do rio Pó, em consequência de valores elevados de biomassa subterrânea, encontra-se potencialmente associado ao facto de o canal estar sujeito a condições de *stress*, devido a ser periodicamente sujeito a salinidades elevadas; resultando num maior investimento da planta na biomassa subterrânea comparativamente à biomassa aérea (Scarton *et al.*, 2002). A biomassa subterrânea máxima de *Phragmatites australis* no delta do rio Pó é cerca de 3,5 vezes superior ao valor máximo obtido para esta espécie no delta do rio Mobile-Tensaw (Scarton *et al.*, 2002; Wersal *et al.*, 2013); tal diferença pode estar associada ao facto de neste último delta a água exibir uma salinidade média de 1 ‰, devido a se situar na cabeceira de uma enseada, a Baía de Mobile, que se encontra separada do meio oceânico através de ilhas-barreira que restringem os efeitos da maré para o seu interior (Manlove *et al.*, 2002).

Assim sendo, as diferenças observadas no conteúdo em MO nas camadas superficiais da sondagem ALC-S (estuário superior), comparativamente às sondagens do estuário inferior, podem estar associadas a diferenças de salinidade verificadas ao longo do sistema estuarino. A salinidade da água intersticial medida no alto sapal de Alcácer do Sal (ponto P5 (2 m (n.m.m.) do perfil ALC-S estabelecido para a amostragem à microescala temporal), em Abril de 2006 e em Dezembro de 2009 era de 8 e 11 ‰, respectivamente. Estes valores contrastam com os valores de salinidade obtidos ao longo dos perfis de amostragem superficial TRO-S (Sapal da Malha da Costa, 16 – 34 ‰), CAR-S (Sapal da Carrasqueira, 26 – 43 ‰) e FAR-S (Sapal do Faralhão; 30 – 35 ‰), que se mantiveram relativamente semelhantes entre as duas campanhas de amostragem (dados pertencentes ao Projecto MicroDyn).

O valor de perda ou rubro (*loss on ignition* – LOI) representa os voláteis existentes no sedimento, sendo resultante da eliminação da matéria orgânica, da água gravítica e molecular e de outros voláteis eventualmente presentes, após a sua ignição a 700 – 800 °C durante 30 minutos num bico de Mecker; nas três colunas de sedimento recolhidas no estuário inferior verifica-se que este parâmetro aumenta da base em direcção ao topo, exibindo uma tendência similar à da distribuição vertical do teor em matéria orgânica (Figura IV. 18 e Anexos III. 9 a 11). No Sapal do Faralhão (FAR4) entre a base e 116 cm o LOI é praticamente invariável (14 – 15 %), ocorrendo o seu incremento em direcção à superfície; porém, não se identifica nenhum pico na distribuição deste elemento em torno da cota de 136,5 cm, como se sucede relativamente ao teor em MO. No sapal da Carrasqueira (CAR2) a perda ao rubro é na ordem dos 17 a 25 % entre a base da coluna sedimentar e a cota dos 137,5 cm, acima da qual ocorre um incremento até um valor de 44 % à superfície. Em MC3 a secção entre a base e 95 cm (n.m.m.), apresenta valores de perda ao rubro relativamente constantes (13 – 14 %), verificando-se acima desta cota um incremento em direcção à superfície onde exhibe o valor máximo de 30 %; contudo, identifica-se a uma cota de 136,5 cm um pico na distribuição vertical de voláteis ao longo de MC3, que coincide com o pico em matéria orgânica identificado sensivelmente à mesma altitude.

Em todas as colunas sedimentares verifica-se que o teor em água exhibe um comportamento em profundidade idêntico ao do teor em matéria orgânica, o que demonstra a importância da vegetação colonizadora na criação de espaços que permitem a percolação de água. Os valores de teor em água mais elevados ocorrem nas camadas mais superficiais, nas quais a quantidade de água iguala ou excede a quantidade de sedimento que constitui a amostra; de um modo geral, na coluna sedimentar CAR2, recolhida no Sapal da Carrasqueira, o teor em água dos sedimentos que constituem os seus 17 cm superficiais excede os 200%. As diferenças que se observam neste parâmetro entre as diferentes áreas intermareais (Tabela IV. 11) podem ser resultantes do nível da maré e/ou da pluviosidade aquando a realização das sondagens.

Relativamente ao potencial hidrogénico dos sedimentos, a uma cota superior a 75 cm os sedimentos da coluna sedimentar ALC-S tendem a apresentar valores superiores aos obtidos para as restantes

sondagens, exibindo essencialmente um carácter neutro ($\text{pH} = 7,1 - 7,4$) que nos três centímetros superficiais passa a subalcalino (pH de 7,1 e 7,8). Ao longo da coluna sedimentar MC3 ocorre alternância entre vasas subácidas e neutras, variando os valores de pH entre 5,6 e 7,3; os 28 cm superficiais são predominantemente subácidos. Em FAR4 (Sapal do Faralhão) os sedimentos que constituem os 3 cm basais são neutros ($\text{pH} = 6,8$ e 7,0), passando suprajacentemente a apresentar essencialmente um carácter subácido a ácido ($\text{pH} = 5,5 - 6,5$); apesar do potencial hidrogeniónico aumentar nos 4 cm superficiais, os sedimentos não voltam a adquirir um carácter neutro. É ao longo da coluna sedimentar CAR2 que se verificam as maiores oscilações do pH do sedimento; ao longo de uma espessura de 40 cm, compreendida entre 75,5 e 115,5 cm, ocorrem vasas neutras, verificando-se suprajacentemente uma forte acidificação das mesmas atingindo valores de pH de 3,9 e 4,0 (hiperácido) entre 121,5 e 123,5 cm. Acima desta cota, o potencial hidrogeniónico aumenta em direcção à superfície, apresentando valores classificados como ácidos a subácidos, retornando o sedimento a apresentar um carácter neutro somente nos 3 cm superficiais da coluna sedimentar ($\text{pH} = 6,6 - 6,7$). Ou seja, valores indicadores de acidez no sedimento ($\text{pH} \leq 6,3$) surgem entre as profundidades de 3 e 31 cm em CAR2, com um pico de acidez à profundidade de 24 cm, que corresponde a uma amostra com um conteúdo em matéria orgânica elevado (12 e 21 %). Numa sondagem curta efectuada no Sapal de Corroios (estuário do Tejo), o valor mínimo de pH surge à profundidade onde a biomassa subterrânea de vegetação halófitas é máxima, correspondendo também a um valor máximo de potencial redox (Eh); ou seja, as camadas de sedimento que contém maior biomassa subterrânea são mais ácidas e oxidantes como consequência da libertação de oxigénio e troca iónica (Reboreda & Caçador, 2007). Em termos absolutos, no Sapal da Malha da Costa (MC3), o pH tende a diminuir da base até uma profundidade de 6,5 cm, aumentando em direcção à superfície; contudo ao longo desta coluna sedimentar verifica-se que o sedimento alterna entre um carácter neutro e subácido ($5,6 \leq \text{pH} \leq 7,3$). Acima dos 23 cm de profundidade os sedimentos analisados são subácidos.

IV.3.C.2. Comparação de parâmetros geoquímicos

Do ponto de vista elementar, à semelhança do que se verifica em ALC-S, o Si e o Al exibem um comportamento análogo em cada uma das colunas sedimentares recolhidas no estuário inferior, que se traduz em coeficientes de correlação de 0,69 a 0,79, variando numa estreita faixa de concentrações (Figura IV. 19 e Anexo III. 12 a 14) que reflecte uma homogeneidade textural em sedimentos de granulometria fina, geralmente compostos por aluminossilicatos. Os valores mais baixos em Al e Si surgem nas amostras mais superficiais de CAR2, em resultado do incremento da matéria orgânica, sendo esse efeito mais acentuado nos 5 cm superficiais, em que os teores de MO são superiores a 22 % e a perda ao rubro varia entre 24 e 44 % (Figura IV. 18 e 19). O rácio Si/Al mantém-se praticamente

constante ao longo de toda a coluna sedimentar, indicando que a presença de uma componente orgânica mascara os teores dos elementos minerogénicos.

O Ti e o K, geralmente presentes na composição de aluminossilicatos, exibem um comportamento sensivelmente invariante ao longo de MC3 (Ti: 0,4 – 0,7 %, K: 1,2 – 1,8 %), CAR2 (Ti: 0,3 – 0,7 %, K: 1,1 – 1,8 %) e ALC-S (Ti: 0,5%, K: 1,7 – 1,8%) (Figura IV. 20); em CAR2, acima dos 110,5 cm de cota estes elementos exibem um comportamento análogo ao Si e Al, decrescendo em direcção à superfície. A coluna sedimentar FAR4 apresenta teores de Ti (0,6 – 1,1 %) e K (1,7 a 2,2 %) ligeiramente superiores aos das restantes, evidenciando-se duas secções relativamente aos teores em Ti: os sedimentos entre a base e os 116 cm de cota exibem concentrações de 0,7 a 1,1 %, sendo estes teores superiores aos da camada suprajacente (0,6 – 0,8 %).

Os teores em Ca nunca excedem 0,7 %, excepto em CAR-S onde surge um valor de 1,4 % (Figura IV. 20); se todo o Ca existente no sedimento estivesse sob a forma de CaCO_3 , este composto não alcançava um teor de 2 % na composição dos sedimentos, motivo pelo qual não se detectou carbonato de cálcio, através do teste expedito com recurso a HCl a 10 %, em nenhuma coluna sedimentar.

O sódio (Na) foi somente determinado nas sondagens do estuário inferior, constatando-se que acima da cota de 127,5 cm no Sapal da Malha da Costa (MC3) e da Carrasqueira (CAR2) este elemento, que no presente caso é indicador de salinidade, surge em concentrações de 1,9 a 3,6 %, excedendo os teores obtidos em FAR-S, cujo valor máximo é de 1,8 %, e que apresenta valores mais elevados acima dos 137 cm de cota (Figura IV. 21). Em MC3 os teores de Na variam de 1,4 a 1,8 %, entre a base e os 124 cm; acima desta cota observa-se um incremento dos teores em direcção à superfície, sendo a concentração máxima de Na (3,4%) alcançada perto da superfície. Em CAR2 observa-se uma primeira secção, entre a base e os 87,5 de cota, onde os teores de Na são relativamente constantes (~1,3 – 1,4 %); a segunda secção desenvolve-se suprajacentemente até à cota de 127,5 cm, verificando-se valores entre 1,6 e 2,0 %; acima desta última cota ocorre de um modo geral um incremento em Na na secção do topo, até um teor máximo de 3,6 % à superfície. Apesar de em FAR-S o teor em Na ser inferior, também é possível com base na sua distribuição vertical diferenciar-se duas secções: da base até à cota 138 cm o teor neste elemento varia entre 1,2 e 1,4 %, passando suprajacentemente a variar entre 1,6 e 1,8 %. Porém, apesar do Sapal do Faralhão se desenvolver numa zona abrigada devido à existência da Península da Mitrena, as diferenças que existem relativamente ao teor em Na nos sedimentos não é justificada pela salinidade da água que alcança a Península do Faralhão, uma vez que no dia 3 de Dezembro de 2005, no âmbito do Projecto MicroDyn, foi averiguado o valor de salinidade da água estuarina aquando a preia-mar nos três sapais em consideração, sendo este superior no Sapal do Faralhão comparativamente ao Sapal da Carrasqueira.

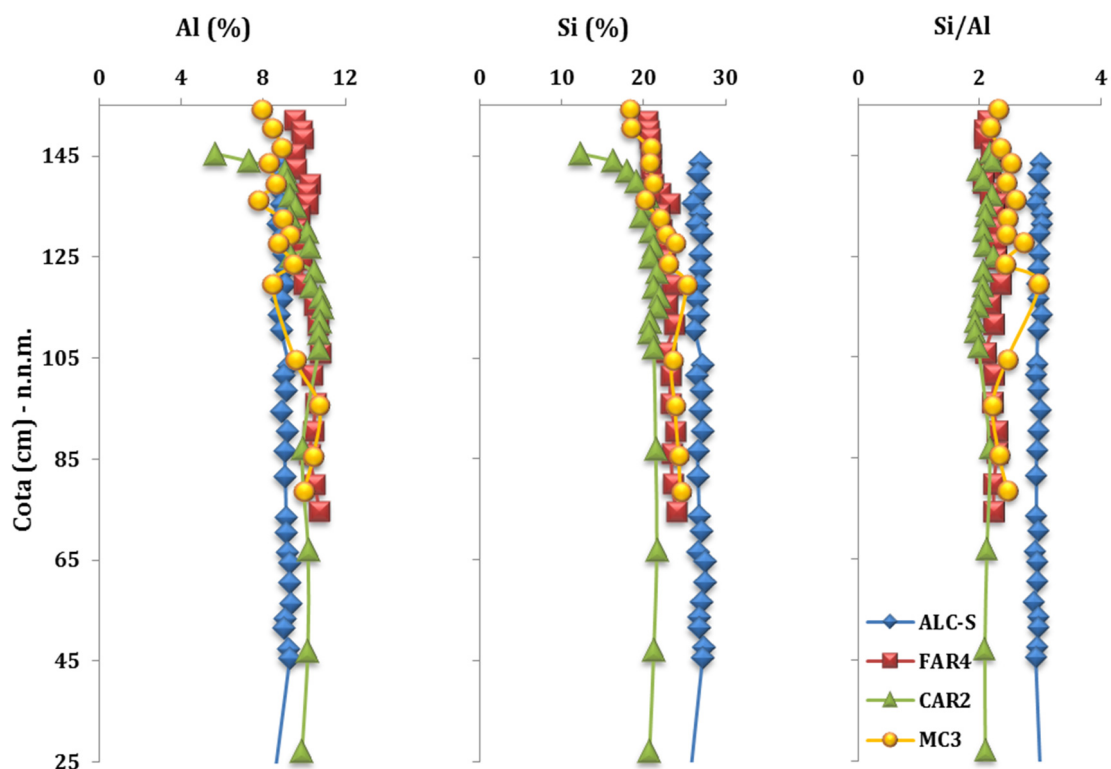


Figura IV. 19 – Distribuição vertical do teor em alumínio (Al), silício (Si) e do rácio Si/Al ao longo de coluna sedimentares que caracterizam as principais áreas intermareais estuário do Sado.

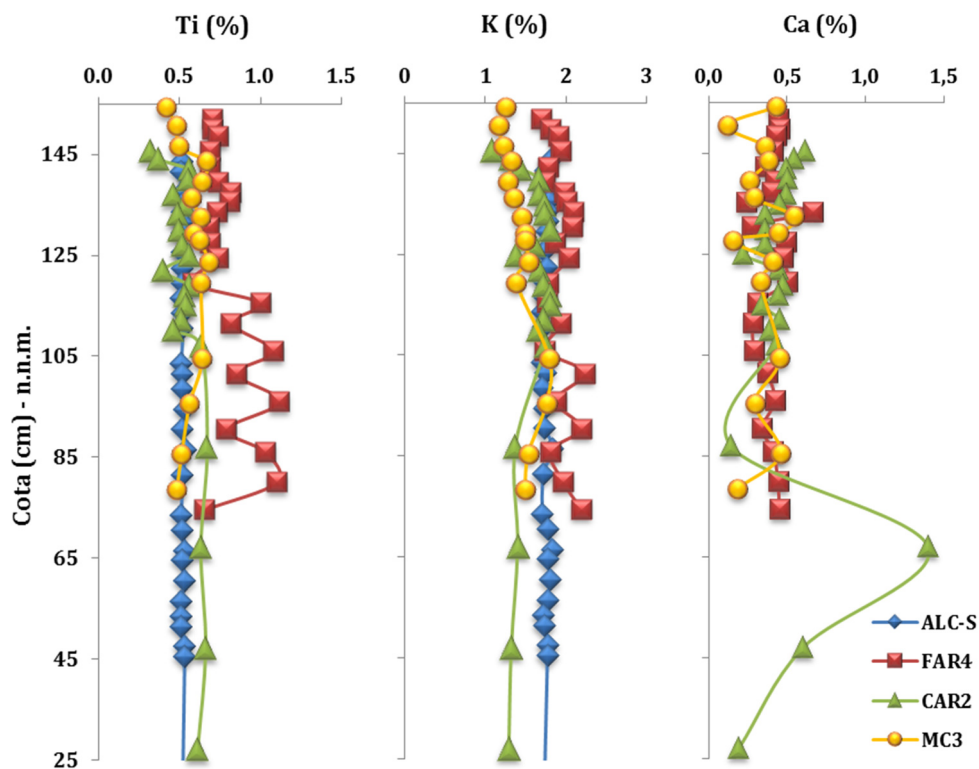


Figura IV. 20 – Distribuição vertical do teor em titânio (Ti), potássio (K) e cálcio (Ca) ao longo de colunas sedimentares que caracterizam as principais áreas intermareais estuário do Sado.

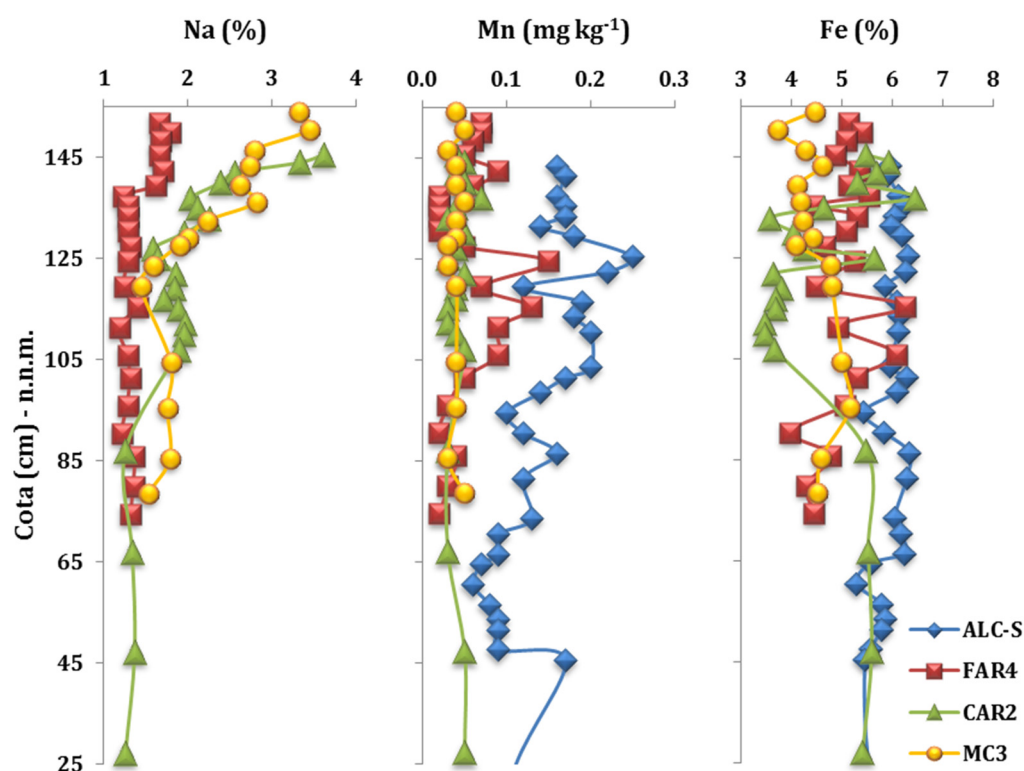


Figura IV. 21 – Distribuição vertical do teor em sódio (Na), manganês (Mn) e ferro (Fe) ao longo de coluna sedimentares que caracterizam as principais áreas intermareais estuário do Sado.

Verifica-se que a distribuição vertical do Na ao longo de cada coluna sedimentar apresenta um comportamento idêntico ao do teor em água e ao do LOI. O Na e o LOI apresentam coeficientes de correlação positivos que variam entre 0,53 e 0,92 (Anexos III. 12 a 14). Tal observação deverá estar associada ao facto de quanto maior a porosidade dos sedimentos, maior a quantidade de água nos sedimentos aquando da imersão da superfície topográfica do sapal. Por sua vez, a porosidade está associada à textura dos sedimentos, que no presente caso é idêntica nas 3 sondagens em estudo, mas a colonização dos sedimentos por vegetação pode gerar um incremento da porosidade devido à presença das raízes das plantas colonizadoras perturbar a estrutura deposicional dos sedimentos. Com a descida do nível da maré, quando o sapal fica emerso, especialmente quando a irrigação é pobre, pode ocorrer a precipitação de sais devido à evaporação da água salina/salobra, conduzindo à concentração de determinados elementos (*e.g.*: Na e Cl) nos sedimentos. Também a matéria orgânica, presente na camada superficial, deve actuar como agente promotor de maiores concentrações em Na no Sapal da Malha da Costa e da Carrasqueira, dado que as plantas halófitas podem suportar níveis extraordinariamente elevados de Na nas suas folhas (Pongrac *et al.*, 2013); e como já foi mencionado quando estes órgãos entram em senescência os seus detritos orgânicos podem ser incorporados no sedimento (Isabel Caçador & Duarte, 2011), e em resultado da sua decomposição são uma fonte de metais para o sedimento. Por exemplo, a *Spartina maritima* apresenta como mecanismo de tolerância à

salinidade do ambiente que coloniza a excreção de Na através dos tecidos fotossinteticamente activos, tendo sido encontrado teores de Na nos tecidos de *Spartina maritima*, proveniente do Sapal do Faralhão, superiores ao teor em Na existente no sedimento que lhe serve de substrato (ver Capítulo VI); resultados semelhantes foram obtidos em sapais de outros estuários da costa ocidental portuguesa (Estuário do Lima, Tejo e Mira) (Moreira *et al.*, 2010). Também as espécies *Halimione portulacoides*, *Sarcocornia perennis* e *Salicornia ramosissima* de diversas áreas de sapal da Ria de Aveiro apresentam teores de Na superiores nas folhas comparativamente aos restantes órgãos (Silva, 2000).

Os teores em Mn e Fe nos sedimentos da coluna sedimentar ALC-S variam de 0,06 a 0,25 mg kg⁻¹ e de 5,29 a 6,34 %, respectivamente; surgindo de um modo geral em concentrações superiores às observadas nas restantes colunas sedimentares (Figura IV. 21).

O teor de Mn em MC3 e CAR2 é relativamente constante, variando entre 0,03 e 0,07 %. Em FAR4 verifica-se que entre a base e os 101 cm de cota os teores de Mn são relativamente constantes (0,02 – 0,04 %), e tendem a aumentar posteriormente até à cota média de 124,5 cm onde é registado um valor máximo de 0,15 %; suprajacentemente ocorre uma redução do teor em Mn no sedimento que passam a exibir um teor de 0,02 % entre 131 e 137 cm. Acima dos 137 cm os teores em Mn tendem a aumentar para a superfície, ocorrendo um pico aos 142,5 cm que corresponde a um teor de 0,09 %. Existe um paralelismo na variação vertical do teor de Mn entre FAR4 e ALC-S, como se pode observar na figura IV. 21.

A distribuição vertical de Fe não exhibe nenhum padrão particular ao longo de MC3, variando a sua concentração entre 3,7 e 5,2 %. Nos 61 cm basais de CAR2 o sedimento apresenta 5,4 a 5,6 % de Fe; porém, ocorre uma redução dos teores deste metal para 3,5 a 3,8 % nos sedimentos depositados entre as cotas de 106,5 e 122,5 cm. Suprajacentemente os teores em Fe oscilam entre 3,6 e 6,5 %, e de grosso modo ocorre um incremento deste elemento em direcção à superfície. Em FAR4 os teores em Fe oscilam ao longo de toda a coluna sedimentar; todavia destaca-se uma secção basal, até à cota de 91 cm, que exhibe teores inferiores (4,0 – 4,8 %) comparativamente à secção suprajacente que se desenvolve até à superfície, cujos sedimentos exibem teores de Fe entre 4,5 e 6,3 % (Figura IV. 21).

A coluna sedimentar CAR2 é caracterizada por vasas acinzentadas, excepto nos 10 cm superficiais onde adquirem um tom mais acastanhado indicativo de condições oxidantes, e que de um modo geral corresponde à camada de sedimento onde surgem os teores mais elevados em matéria orgânica. Nesta camada de sedimento mais superficial, acima dos 136,5 cm, os teores em Fe são superiores a 5 %, possivelmente devido à sua precipitação sob a forma de óxidos e hidróxidos em ambiente oxidante. Todavia, constata-se que o sedimento depositado entre a base e os 87,5 cm é constituído por 5,4 a 5,6 % de Fe. O sedimento que constitui esta camada basal com 61 cm de espessura depositou-se maioritariamente em ambiente de raso de maré e não se encontra perturbado pela biomassa subterrânea da vegetação que colonizava o alto sapal no momento de amostragem, indicando a

possibilidade da ocorrência de condições anóxicas das quais podem resultar a precipitação de sulfuretos de ferro, à semelhança do que acontece no sapal de Alcácer do Sal (sondagem ALC-S).

Observa-se ao longo de toda a coluna sedimentar FAR4 a ocorrência de níveis avermelhados distintos da cor maioritária do sedimento, que nos 72 cm superficiais corresponde a uma vasa castanha, indicador de um ambiente oxidante, e que nos 7 cm basais exibe uma cor cinzenta. Estes níveis avermelhados estão associados à presença das raízes da vegetação colonizadora do sapal, sendo frequente a ocorrência de depósitos de óxidos de ferro em torno das raízes de plantas halófitas, que se designam por rizoconcreções. Estas estruturas que consistem em óxidos e hidróxidos de ferro, como a lepidocrocite e a goethite, enriquecidos com manganês e outros metais, depositam-se na superfície das raízes, ou em alguns casos, nas paredes das células e espaços intercelulares do córtex externo, e podem formar-se em sedimentos saturados em apenas algumas semanas (Sundby *et al.*, 1998).

Um factor primário que controla a formação de rizoconcreções encontra-se associado à habilidade da planta em particular, isto é da espécie, em transportar oxigénio da atmosfera através da planta para as raízes e posteriormente para o sedimento anaeróbico envolvente. A presença de aerênquima, que serve como conduta para o oxigénio através da planta, e a elevada porosidade nas raízes das plantas halófitas de meios sujeitos a inundação (Justin & Armstrong, 1987) são os pré-requisitos para uma perda radial efectiva de oxigénio para o sedimento (Crawford, 1982 *in* Silva, 2000), desde que a quantidade de oxigénio transportado para as raízes exceda os requisitos das raízes (Otte, 1991). A *Halimione portulacoides* e a *Spartina maritima*, plantas halófitas que colonizam respectivamente o alto e o baixo sapal, são exemplos de espécies em que já foram observadas rizoconcreções associadas às suas raízes no estuário do Tejo (Vale *et al.*, 1990; Caçador, 1994; Godinho *et al.*, 2013).

A distribuição de Fe precipitado na superfície das raízes frequentemente coincide com zonas de maior perda radial de oxigénio. A deposição de Fe na superfície das raízes resulta do aumento da concentração de Fe em solução, estando o grau de deposição directamente relacionado com a sua concentração. O maior grau de acumulação de Fe ocorre quando este se encontra sob a forma ferrosa no sedimento, sendo possível, mesmo na presença de baixas concentrações de Fe^{2+} , a formação deste tipo de estruturas. O oxigénio presente na rizosfera pode oxidar o Fe^{2+} em Fe^{3+} , tendo em conta as condições bióticas e abióticas do sedimento, tais como a quantidade de ferro total, condições redox e a presença de bactérias redutoras ou oxidantes na rizosfera. Com a diminuição do potencial redox nos solos encharcados, o ferro é reduzido da forma férrica (Fe^{3+}) para a forma ferrosa (Fe^{2+}) que é facilmente absorvida pelas raízes (Rozema *et al.*, 1985; Brow & Jolley, 1988 *in* Silva, 2000).

Porém, se o equilíbrio $\text{Fe(III)}/\text{Fe(II)}$ controla a deposição sazonal de ferro à volta das raízes, seria de esperar que locais na mesma classe de valores de Eh e pH mostrassem deposição semelhante; no entanto, isto nem sempre acontece, o que sugere a influência de outros factores abióticos e/ou bióticos (Crowder & Macfie, 1985), tais como a textura e o teor em matéria orgânica do sedimento.

Aparentemente, a formação das rizoconcreções pode estar relacionada com o desenvolvimento sazonal da biomassa e o pico sazonal da fotossíntese (Crowder & Macfie, 1985). Durante a Primavera e Verão, quando a intensidade da actividade biológica e respiração das raízes está no seu ponto mais alto, as plantas são capazes de oxidar o solo do sapal; mas na ausência de crescimento das plantas, no fim do Outono e Inverno, as condições do solo tornam-se mais anóxicas e a influência da rizosfera é mais reduzida (Luther & Church, 1988 *in* Silva, 2000).

O Cu, o Zn e o Pb foram os metais que foram analisados nas 4 sondagens (Figura IV. 22 e Tabela IV. 11); comparando o intervalo de concentração em que surgem, verifica-se que o Cu apresenta teores mais elevados e ao longo de um intervalo de concentrações mais amplo em ALC-S (Sapal de Alcácer do Sapal) e seguidamente em FAR4 (Sapal do Faralhão), enquanto nas sondagens efectuadas no Sapal da Carrasqueira e da Malha da Costa os teores são semelhantes; o Zn surge em teores distintos no estuário inferior e superior, sendo o teor mínimo de Zn na sondagem ALC-S superior ao teor máximo nas restantes sondagens; relativamente ao Pb, este metal surge em ALC-S com teores superiores aos que se observam em MC3 (Sapal da Malha da Costa) e CAR2 (Sapal da Carrasqueira), mas é em FAR4 (Sapal do Faralhão) que ocorrem os teores mais elevados.

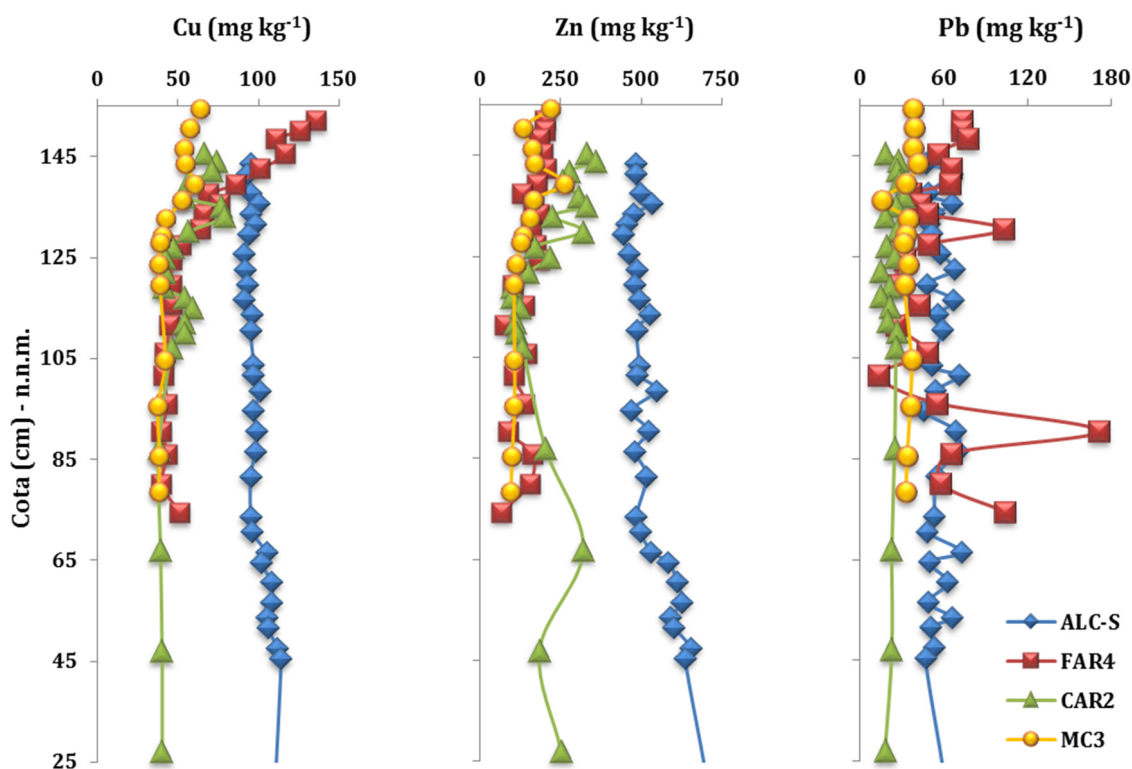


Figura IV. 22 – Distribuição vertical do teor em cobre (Cu), zinco (Zn), chumbo (Pb) e cobalto (Co) ao longo de coluna sedimentares que caracterizam as principais áreas intermareais estuário do Sado.

As diferenças nos intervalos de concentração de Cu, Zn e Pb entre as sondagens efectuadas ao longo do estuário do Sado não são justificadas por diferenças texturais. Os teores mais elevados em Cu e Zn, e em parte do Pb, na coluna sedimentar ALC-S, comparativamente às restantes sondagens, justifica-se por um maior contributo terrígeno destes metais para os sedimentos do Sapal de Alcácer do Sal devido ao rio Sado drenar parte da Faixa Piritosa Ibérica. Quando ocorre a confluência da água fluvial (doce), que transporta os metais, com a água estuarina (salobra), ocorre a floculação dos três metais; o Zn é o elemento que apresenta maior taxa de floculação em situações de confluência de água doce e salobra, mesmo em situações em que a salinidade da água é muito baixa (Karbassi & Ayaz, 2007). Por exemplo, no rio Talar a confluência das suas águas com as águas salobras do Mar Cáspio resulta em taxas de floculação na ordem dos 37, 87 e 39 % para o Cu, Zn e Pb, respectivamente (Karbassi & Ayaz, 2007).

Nas colunas sedimentares do estuário inferior observa-se que a concentração dos metais, especialmente do Cu e do Zn que se encontram positivamente correlacionados em FAR4 ($r = 0,72$) e MC3 ($r = 0,83$) (Anexos III. 12 e 14), tendem a aumentar da base em direcção à superfície. O Cu e o Zn apresentam teores relativamente constantes, de 37 a 43 e de 95 a 113 mg kg⁻¹, entre a base da sondagem MC3 e a cota de 133 e 124 cm, respectivamente. Suprajacentemente verifica-se o incremento de ambos os metais em direcção à superfície, exibindo concentrações de 64 e 218 mg kg⁻¹; porém, o Zn apresenta o seu teor máximo de 261 mg kg⁻¹ a uma cota média de 139,5 cm. A variação das concentrações de Pb ao longo desta coluna sedimentar apresenta uma pequena amplitude, entre 31 e 41 mg kg⁻¹ (com excepção de um valor de 16 mg kg⁻¹); porém, é possível constatar-se que ocorre um ligeiro incremento dos teores deste metal acima dos 140 cm (n.m.m.).

Na coluna sedimentar CAR2 verifica-se que os sedimentos que se depositaram entre a base e os 87,5 cm de cota exibem teores em Cu de 38 a 40 mg kg⁻¹, que sofrem um ligeiro incremento até 59 mg kg⁻¹ à cota de 115 cm. Porém, suprajacentemente ocorre uma redução dos teores deste metal para 41 – 42 mg kg⁻¹, entre 116,5 e 125,5 cm (n.m.m.), que é sucedida por um novo incremento do conteúdo deste metal nos sedimentos até às cotas 129,5 – 133,5 cm onde ocorrem os teores máximos em Cu de 77 – 79 mg kg⁻¹. Nos restantes 13 cm, que compõem a camada superficial desta coluna sedimentar, verifica-se um novo ciclo de redução – incremento dos teores de Cu, que variam entre 54 e 74 mg kg⁻¹. Relativamente à distribuição em profundidade do Zn em CAR2, verifica-se que à semelhança do que acontece com o Fe, as quatro amostras analisadas na camada de sedimento depositada entre os 27,5 e os 87,5 cm (n.m.m) exibem teores de Zn relativamente elevados (184 a 320 mg kg⁻¹), possivelmente devido à precipitação deste metal em conjunto com sulfuretos de Fe, existindo uma correlação positiva para o par de elementos Fe-Zn ($r = 0,66$). Suprajacentemente, até à cota de 122,5 cm, os teores em Zn não excedem os 125 mg kg⁻¹, ocorrendo posteriormente um aumento, em direcção à superfície, do conteúdo deste metal nos sedimentos, que apresenta uma concentração máxima de 358 mg kg⁻¹ a uma

cota de 144 cm (correspondente a uma profundidade de 2,5 cm). Nesta coluna sedimentar os teores em Pb variam entre 15 e 32 mg kg⁻¹, ocorrendo o teor máximo à cota de 137 cm.

Os sedimentos acumulados entre a base de FAR4 e as cotas 125 e 120 cm apresentam teores em Cu e Zn relativamente constantes (40 – 51 e ≤162 mg kg⁻¹, respectivamente). Suprajacentemente aos limites previamente mencionados, verifica-se um incremento acentuado dos teores de Cu em direcção à superfície, onde atinge o valor máximo de 136 mg kg⁻¹, e a passagem a sedimentos que ostentam teores em Zn de 158 a 204 mg kg⁻¹. Relativamente ao comportamento do Pb ao longo de FAR4, é possível definir-se três secções: (1) entre a base e os 96,5 cm (n.m.m.) os seus teores exibem oscilações significativas entre 55 e 171 mg kg⁻¹; (2) suprajacentemente, até aos 138 cm (n.m.m.), os sedimentos tendem a exibir maioritariamente concentrações entre 26 e 49 mg kg⁻¹, e na camada superficial ocorre um incremento do conteúdo deste metal nos sedimentos (56 a 77 mg kg⁻¹).

Recorrendo às taxas de sedimentação médias (Tabela IV. 13), determinadas com base no surgimento do isótopo ¹³⁷Cs no registo sedimentar, constata-se que é sensivelmente no primeiro quarto do séc. XX que se verifica um contributo em Zn mais acentuado, possivelmente de origem antrópica, no estuário inferior do Sado. De um modo geral, os sedimentos que se depositaram no estuário inferior do Sado anteriormente à década de 30 – 40 do séc. XX são os que exibem o menor conteúdo em Cu; excepção para o Sapal da Carrasqueira onde se verifica na coluna sedimentar CAR2 a existência de um nível com teores superiores aos estabelecidos como *background* geoquímico, e cujo horizonte temporal inferido é de 1885 a 1929. Para estes dois metais, o incremento dos seus teores nos sedimentos do estuário inferior é posterior ao início da actividade mineira em Aljustrel (auge da exploração das pirites alentejanas em 1866 – 1877), Caveira (1863) e Lousal (1900) e à instalação da Sapec na Península da Mitrena em 1926 (Catarino *et al.*, 1987 *in* Sousa, 2006); excepção para o Cu no Sapal da Carrasqueira, em que se observa um maior *input* deste elemento a partir do final do século XIX, possivelmente devido à extracção de Cu em minas que já se encontrassem em actividade na bacia hidrográfica do Sado. Nas três colunas sedimentares, a camada superficial (10 a 14 cm), onde os teores de Pb tendem a ser ligeiramente superiores aos observados na secção subjacente, é composta por sedimentos que se depositaram posteriormente à década 60/70 do século XX. As concentrações mais elevadas de Pb estão comumente associadas à ocorrência de emissões do tráfego automóvel, uma vez que este metal desde 1922 passou a ser introduzido como aditivo na gasolina, sob a forma tetra-etil-chumbo (Pb(C₂H₅)₄), com o intuito de melhorar a performance dos motores dos veículos (Júnior *et al.*, 2012); verifica-se que a adição extra de Pb aos sedimentos de MC3 e CAR2 passou a ocorrer entre 1963 e 1971 e entre 1971 e 1974, respectivamente. Ou seja, o incremento em Pb encontra-se possivelmente relacionado com o surgimento da estrada que liga Tróia à Comporta, construída em 1968, e da actual estrada nacional N253 entre a Comporta e Alcácer do Sal, cuja obra foi realizada em 1971 (informação recolhida no Museu do Arroz, sito na localidade da Comporta, em Setembro de 2013). Por sua vez, a camada superficial da

coluna sedimentar FAR4, que exhibe teores em Pb superiores a 55 mg kg⁻¹, depositou-se no final da década de 60 do século XX, tendo sido nesta década que se verificou um acentuado incremento no desenvolvimento urbano e industrial de Setúbal (Ferreira, 2007), ocorrendo a implantação de inúmeras indústrias na Península da Mitrena nas décadas 60 e 70 do referido século (Rodrigues, 1992 *in* Sousa, 2006), o que por sua vez conduziu a um crescimento populacional de cerca de 75 % no concelho de Setúbal entre 1960 e 1981 (Salgueiro, 2002).

Tabela IV. 13 – Taxas de sedimentação médias, estabelecidas com recurso ao isótopo ¹³⁷Cs, ao longo do estuário inferior do Sado.

COLUNA SEDIMENTAR	TAXA DE SEDIMENTAÇÃO (cm ano ⁻¹)	REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA
MC3 (Sapal da Malha da Costa)	0,38	Moreira <i>et al.</i> (2005) Freitas <i>et al.</i> (2008)
CAR2 (Sapal da Carrasqueira)	0,40	Ferreira (2007)
FAR4 (Sapal do Faralhão)	0,34	Sousa (2006) Freitas <i>et al.</i> (2008)

IV.4. AVALIAÇÃO DOS VALORES DE FUNDO GEOQUÍMICO PARA O ESTUÁRIO DO SADO.

Os valores de fundo geoquímico do Cr, Ni, Cu, Zn e Ni será determinado individualmente para cada uma das colunas sedimentares em estudo; posteriormente os resultados obtidos serão comparados de modo a verificar-se se é possível a definição de um *background* geoquímico regional. Aplicou-se o método geoquímico (directo) e estatístico (indirecto) para a estimativa dos valores de fundo geoquímico no estuário superior (ALC-S). O intervalo de concentrações estabelecido através do primeiro método será confrontado com os valores resultantes da aplicação de métodos estatísticos, que por sua vez identificam a população de amostras que exibem os teores mais baixos de um dado metal. Nas colunas sedimentares que caracterizam a sedimentação em ambiente intermareal do estuário inferior (MC3, CAR2 e FAR4), devido à existência de um número diminuto de amostras analisadas do ponto de vista geoquímico (15 a 22 amostras), a aplicação do método estatístico não é viável; deste modo, os valores de fundo geoquímico para os sapais do estuário inferior foi somente avaliado com recurso ao método geoquímico.

IV.4.A. Estimativa de valores de fundo geoquímico para o estuário superior

A base da coluna sedimentar ALC-S corresponde ao início do século XIV; ou seja, engloba todo o período posterior às actividades de mineração industrial na bacia hidrográfica (após a década 60 do século XIX), mas também abarca sedimentos que não estiveram sujeitos a essa influência antropogénica. Pela observação dos perfis de variação vertical do Ni, Cu e Zn verifica-se que os teores destes elementos apresentam concentrações inferiores nos sedimentos acima dos 78,5 cm de profundidade, comparativamente aos sedimentos subjacentes que se depositaram até ao início do século XV; tal observação é possivelmente devido a diferenças no regime sedimentar devido ao estabelecimento de um ambiente redutor a profundidades superiores a 78,5 cm.

IV.4.A.1. Abordagem geoquímica para a estimativa de valores de fundo geoquímico no estuário superior

Teoricamente, o método geoquímico baseia-se na análise de amostras reconhecidamente isentas de interferência antrópica, sendo o valor de fundo geoquímico local estabelecido como o intervalo de concentrações de metais ou como a média (ou mediana) da concentração de metais na secção da sondagem que não sofreu tal influência. Uma vez que a distribuição vertical do Ni, Cu e Zn ao longo da coluna sedimentar ALC-S não exhibe um perfil onde seja possível identificar uma secção inferior cujos sedimentos apresentem teores relativamente constantes e de um modo geral inferiores aos dos sedimentos depositados posteriormente, uma vez que os teores mais baixos destes elementos surgem associados aos sedimentos mais superficiais, não é possível avaliar o valor de fundo geoquímico local com recurso a esta sondagem. Porém, para efeitos de comparação entre a abordagem geoquímica e estatística na obtenção de valores de fundo geoquímico, através da análise da distribuição do conteúdo elementar em metais ao longo de uma coluna sedimentar, considerar-se-á a secção onde estes surgem em menor quantidade e com um comportamento relativamente invariável, independentemente do seu posicionamento relativo, como representativa dos valores de fundo geoquímico local (Figura IV. 23).

Da observação do perfil de distribuição vertical do Cr constata-se que os sedimentos que apresentam os teores mais baixos, entre 95 e 132 mg kg⁻¹, distribuem-se desde a base até aos 73 cm de profundidade (primeira metade do século XV); sendo nesta secção a mediana do teor em Cr de 123 mg kg⁻¹.

A secção compreendida entre os 46 e os 21 cm de profundidade, correspondente a sedimentos depositados entre a segunda metade do século XVII e a primeira metade do século XIX, apresenta 47 a 49 mg kg⁻¹ de Ni (mediana = 48 mg kg⁻¹), sendo este intervalo de concentrações considerado como o valor de fundo geoquímico local deste metal.

O Cu e o Zn, embora surjam em concentrações distintas que podem chegar a diferir em duas ordens de magnitude, apresentam um comportamento similar sendo possível distinguir uma secção desde a base

até aos 77 e 78 cm de profundidade, respectivamente, em que estes metais apresentam teores superiores aos obtidos nas amostras da camada suprajacente. Na camada superficial, a mediana dos teores de Cu e Zn é de 95 e 488 mg kg⁻¹, respectivamente.

No caso do Pb, verifica-se que a secção onde os teores deste metal são mais baixos, e passíveis de serem representativos do valor de fundo geoquímico local, ocorre deste a base da coluna sedimentar até 92 cm de profundidade, correspondendo a um teor mediano de 54 mg kg⁻¹ em sedimentos que se depositaram até ao início do século XIV. O intervalo de concentrações que define o valor de fundo geoquímico do Pb para o Sapal de Alcácer do Sal é de 44 a 59 mg kg⁻¹, e a maioria das amostras de sedimento da secção superior apresenta teores em Pb que se encontram abrangidos neste intervalo de concentrações.

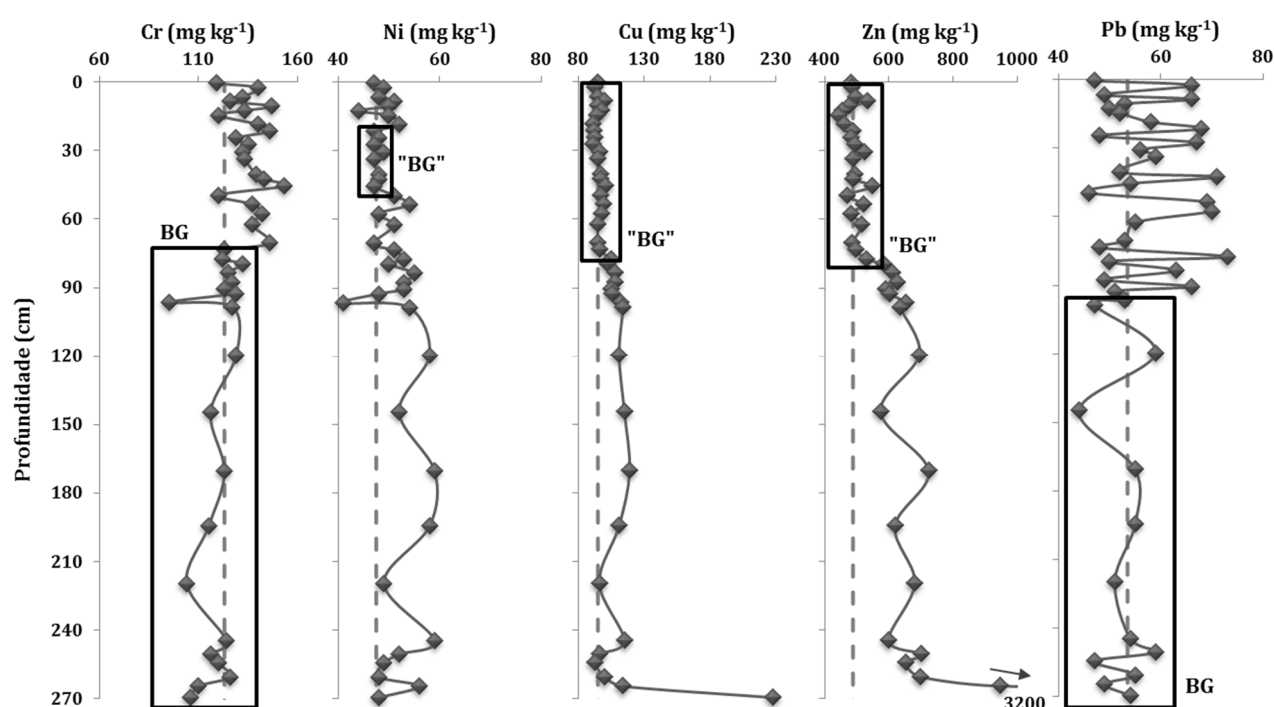


Figura IV. 23 – Identificação da secção do perfil de distribuição vertical dos teores de crómio (Cr), níquel (Ni), cobre (Cu), zinco (Zn) e chumbo (Pb) correspondente aos valores de fundo geoquímico (BG) para o Sapal de Alcácer do Sal (a linha a tracejado representa a mediana dos teores de BG para cada elemento).

IV.4.A.2. Abordagem estatística para a estimativa de valores de fundo geoquímico no estuário superior

Com o intuito de estimar as concentrações que caracterizam o valor de fundo geoquímico para os metais Cr, Ni, Cu, Zn e Pb nos sedimentos que se depositaram ao longo da coluna sedimentar ALC-S (Sapal de Alcácer do Sal), recorreu-se a dois métodos estatísticos – a *técnica iterativa 2-σ* e a *função distribuição determinada* (f.d.c.); ambos têm por finalidade a definição dos valores de fundo geoquímico dos cinco metais mencionados, e respectivo valor-limiar, através da aproximação dos teores elementares obtidos

a um conjunto de dados com uma distribuição normal, por meio da remoção de valores até que se verifique a normalidade dos dados remanescentes (Nakić *et al.*, 2007). Entre os vários métodos estatísticos existentes, a escolha recaiu sobre os dois métodos mencionados devido a não exigirem que os dados originais apresentem uma distribuição normal ou log-normal, poderem ser aplicados a conjuntos de dados relativamente pequenos (mas superiores a 30 amostras), consistirem num conjunto de cálculos simples que podem ser computados em plataformas informáticas de fácil acesso e utilização (*e.g.* MS Excel), e terem demonstrado a obtenção de dados fiáveis como valor de fundo geoquímico em diferentes tipos de conjuntos de dados e em diferentes matrizes ambientais (Matschullat *et al.*, 2000; Nakić *et al.*, 2007).

A definição do valor de fundo geoquímico através da técnica iterativa 2σ advém da aproximação a um intervalo de concentrações cuja distribuição é normal (Erhardt *et al.*, 1998 *in* Matschullat *et al.*, 2000). Considerando um conjunto de dados iniciais com uma determinada média e desvio-padrão, todos os valores que se encontram fora do intervalo $média \pm 2\sigma$ são removidos e é calculada a média e o respectivo desvio-padrão, do novo conjunto de dados; este procedimento repete-se até que todos os valores sejam englobados por este intervalo. Ou seja, esta técnica constrói aproximadamente uma distribuição normal em torno da moda do conjunto de dados originais, considerando-se que o intervalo $média \pm 2\sigma$ do sub-conjunto de dados final reflecte o valor de fundo geogénico. Esta metodologia é adequada para estabelecer os limites exteriores da variação dos valores de fundo geoquímico, uma vez que consegue detectar a eventual presença de *outliers* abaixo do limite inferior da flutuação normal do fundo geoquímico. O limite superior do intervalo definido corresponderá ao valor-limiar, e a média (ou mediana) da distribuição dos valores de fundo geoquímico irá recair sobre a classe com maior frequência (Matschullat *et al.*, 2000).

O método *f.d.c.* parte do pressuposto que a influência humana tende a gerar enriquecimentos em compartimentos individuais ou partes dos sistemas naturais, de modo a que haverá uma perturbação da função distribuição que apresentará um enviesamento no sentido das concentrações mais elevadas (assimetria positiva da curva de distribuição); consequentemente os valores mais baixos deverão corresponder a concentrações sem influência humana. Com base na premissa de que entre a concentração mínima e o valor mediano provavelmente o conjunto de dados representa processos naturais, e deste modo o valor de fundo geoquímico (correspondendo a um conjunto de dados reduzido), é possível construir uma função distribuição correspondente à ausência de influência humana. Para tal, cada valor do conjunto de dados reduzido é “espelhado” relativamente à mediana original, por adição da distância do valor individual à mediana, de modo a obter um novo valor superior à mediana e assim uma nova função distribuição. Para a função distribuição calculada, que deverá apresentar uma distribuição normal, também se considera que o intervalo correspondente à $média \pm 2\sigma$

é representativo dos valores de fundo geogénico e o seu limite superior estabelece o valor-limiar a partir do qual existe um enriquecimento do elemento em causa (Matschullat *et al.*, 2000).

Os valores de fundo geoquímico em ambos os métodos corresponde ao conjunto de dados resultante da execução de um conjunto de cálculos e do respectivo processamento dos dados até que se alcance uma distribuição normal; o cálculo do intervalo normal dos valores de fundo geoquímico (os verdadeiros valores de *background* geoquímico encontram-se compreendidos no intervalo média $\pm 2\sigma$) com uma confiança de 95%, é a principal vantagem destas técnicas relativamente a outras metodologias. Deste modo, os valores de fundo geoquímico correspondem a uma grande parte do conjunto de dados que constitui a população inicial, e a população (ou populações) anómala(s) correspondem aos valores mais elevados do conjunto total de dados.

As técnicas expostas devem ser aplicadas a distribuições unimodais e assimétricas, sendo uma desvantagem da técnica iterativa 2σ o facto de não poder ser aplicada em situações em que a distribuição é polimodal; por exemplo, se a distribuição da concentração de um determinado elemento for bimodal, a média poderá recair entre os dois picos de distribuição e, em associação a um desvio-padrão elevado, criar uma sobrestimação do intervalo dos valores de fundo geoquímico. Contudo, a *f.d.c.* é aplicável a distribuições polimodais, desde que se verifique o predomínio de dados representativos do fundo geoquímico. Uma das principais limitações ao uso de ambos os métodos advém da necessidade da ocorrência do predomínio de dados correspondentes ao valor de fundo geoquímico na população original para o seu correcto funcionamento, uma vez que se o número de amostras de *background* geoquímico for inferior ao restante número de amostras, o intervalo de concentrações que se pretende delimitar é sobrestimado.

A determinação dos valores de fundo geoquímico, e respectivo valor limiar para o Cr, Ni, Cu, Zn e Pb na coluna sedimentar ALC-S foi efectuada com recurso à macro *Visual Basic (VB) Geochemical Background Tool* (Posavec, 2006) em plataforma *MS Excel 2010*. Esta aplicação integra os dois modelos estatísticos num cálculo automatizado por meio de algoritmos que processam os dados geoquímicos, obtendo-se os valores de fundo geoquímico de parâmetros químicos e a estimativa do valor limiar, isolando os valores de fundo geoquímico das anomalias, cuja validade é automaticamente verificada através do teste de Lilliefors sem que seja necessário recorrer a um programa de análise estatística (*e.g. SPSS ou Statistica*). O presente teste consiste numa adaptação do teste de ajustamento Kolmogorof-Smirnoff, permitindo verificar se o conjunto de dados correspondente aos valores de fundo geoquímico apresenta uma distribuição normal. Para uma explicação detalhada do procedimento envolvido no cálculo de valores de fundo geoquímico e seu valor-limiar através da macro *VB Geochemical Background Tool* (Posavec, 2006) dever-se-á consultar Nakić *et al.* (2007). Complementarmente, esta macro exhibe uma representação gráfica da distribuição dos valores originais e dos valores de fundo *background*

geoquímico, bem como as respectivas curvas de distribuição cumulativa e a curva de probabilidade cumulativa normal de acordo com o método empregue.

Dadas as restrições à aplicação dos métodos de acordo com o tipo de distribuição que os dados em análise apresentam, é fundamental averiguar se o conjunto de dados originais ($n=41$) é composto por uma ou mais populações. Através da observação dos histogramas⁹ da concentração dos cinco metais em estudo (Figura IV. 24 a 31), constatou-se que o Cr e o Ni apresentam distribuições unimodais (Figura IV. 24 e 25) e o Pb uma distribuição bimodal (Figura IV. 31); para este último metal observa-se um patamar bem definido na sua curva de frequência cumulativa entre as classes de concentração 57 – 61 e 62 – 66 mg kg^{-1} , havendo 31 amostras (76 % do total de amostras) com teores $\leq 61 \text{ mg kg}^{-1}$. Devido à existência de uma amostra com concentrações muito elevadas de Cu e Zn comparativamente às restantes amostras, 97,5 % das observações relativas ao teor em Cu correspondem a somente duas classes de concentração (Figura IV. 26 e 28); no caso do Zn existem 39 amostras cujo teor neste elemento está compreendido no intervalo de concentração 443-836 mg kg^{-1} . A discretização destes intervalos de concentração permitiu constatar que a distribuição dos teores em Cu e do Zn não é unimodal (Figura IV. 27, 29 e 30). Para o Cu e o Zn, respectivamente 66 e 56 % do total de amostras analisadas encontram-se nos seguintes intervalos de concentração 89 e 103 mg kg^{-1} e 443 e 565 mg kg^{-1} (Figura IV. 27 e 30). O facto de o Cu, o Zn e o Pb apresentarem distribuições polimodais das suas concentrações é indicativa da influência de mais do que um processo na distribuição destes elementos ao longo da coluna sedimentar em análise.

O intervalo das concentrações de *background* geoquímico para os cinco metais em estudo estão representados nas figuras IV. 32 e 42 expressos na tabela IV. 14 e, constatando-se que existem diferenças relativamente aos valores obtidos por cada um dos métodos. Os valores-limiar obtidos pela técnica iterativa $2\text{-}\sigma$ são inferiores para o Cr, Ni e Pb e superiores para o Cu e Zn. Porém, essas diferenças não são significativas, variando entre 2 e 11 %. O Zn é o elemento em que a aplicação dos dois métodos devolve maiores diferenças, mas também é entre os cinco metais em questão aquele que apresenta uma maior variabilidade ao longo da coluna sedimentar, que se traduz em um coeficiente de variação (CV) de 68%; a este seguem-se, por ordem decrescente, o Cu (CV = 20 %), o Pb (CV = 14 %), o Cr (CV = 9 %) e o Ni (CV = 8 %) (Anexo III. 15).

⁹ O número de classes (i.e. intervalos de concentração) de cada histograma foi obtido através da fórmula de Sturges, que fornece um número aproximado de classes através da expressão $n^{\circ} \text{ classes} = 1 + 3,3 \log(n)$. O valor obtido foi arredondado por excesso, considerando-se 7 classes de concentração na construção dos histogramas.

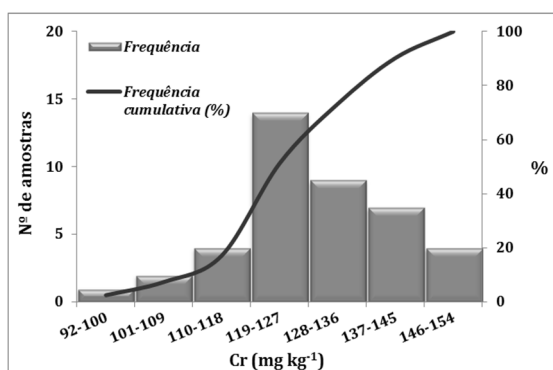


Figura IV. 24 – Histograma do teor em Cr nos sedimentos de ALC-S.

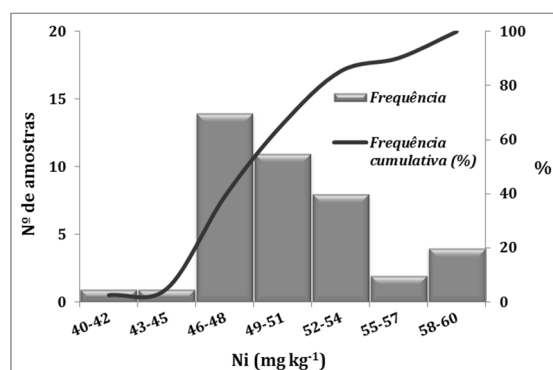


Figura IV. 25 – Histograma do teor em Ni nos sedimentos de ALC-S.

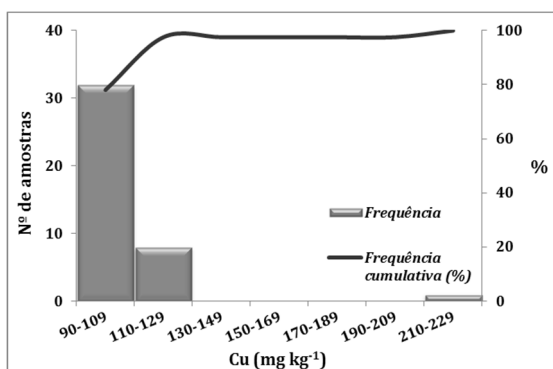


Figura IV. 26 – Histograma do teor em Cu nos sedimentos de ALC-S.

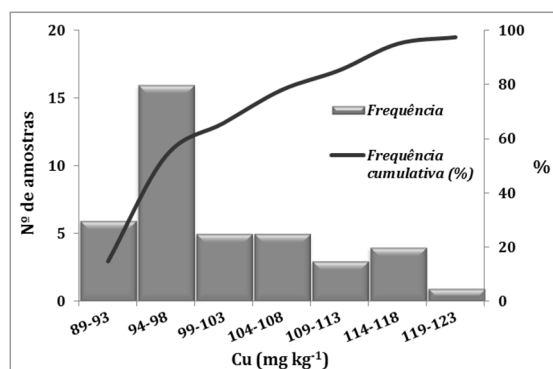


Figura IV. 27 – Histograma parcial (n=40) do teor em Cu nos sedimentos de ALC-S.

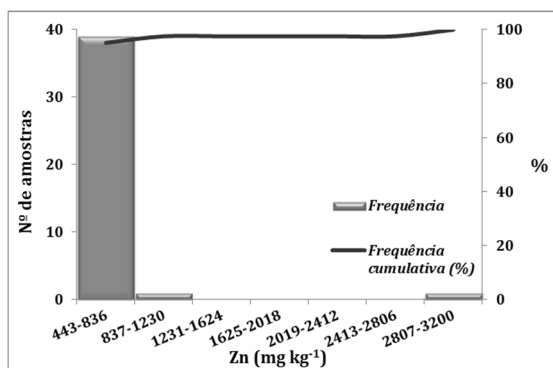


Figura IV. 28 – Histograma do teor em Zn nos sedimentos de ALC-S.

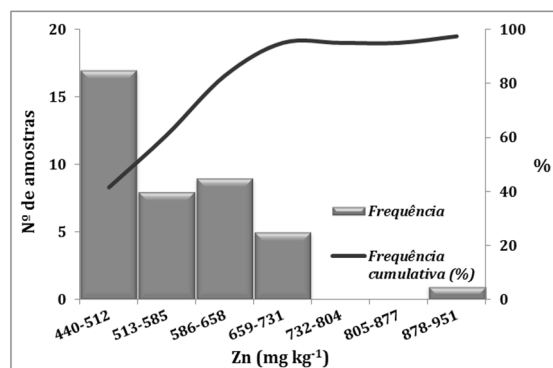


Figura IV. 29 – Histograma parcial (n=40) do teor em Zn nos sedimentos de ALC-S.

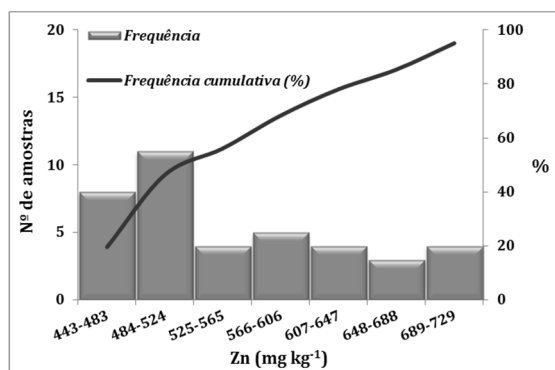


Figura IV. 30 – Histograma parcial (n=39) do teor em Zn nos sedimentos de ALC-S.

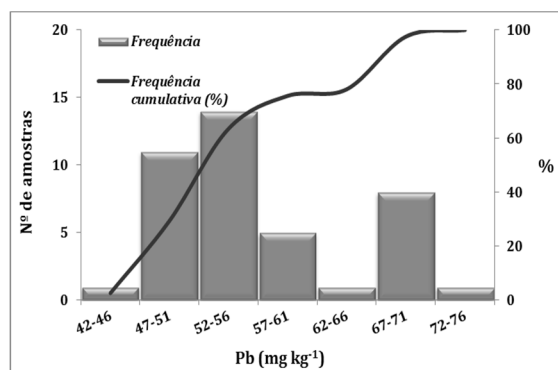


Figura IV. 31 – Histograma do teor em Pb nos sedimentos de ALC-S.

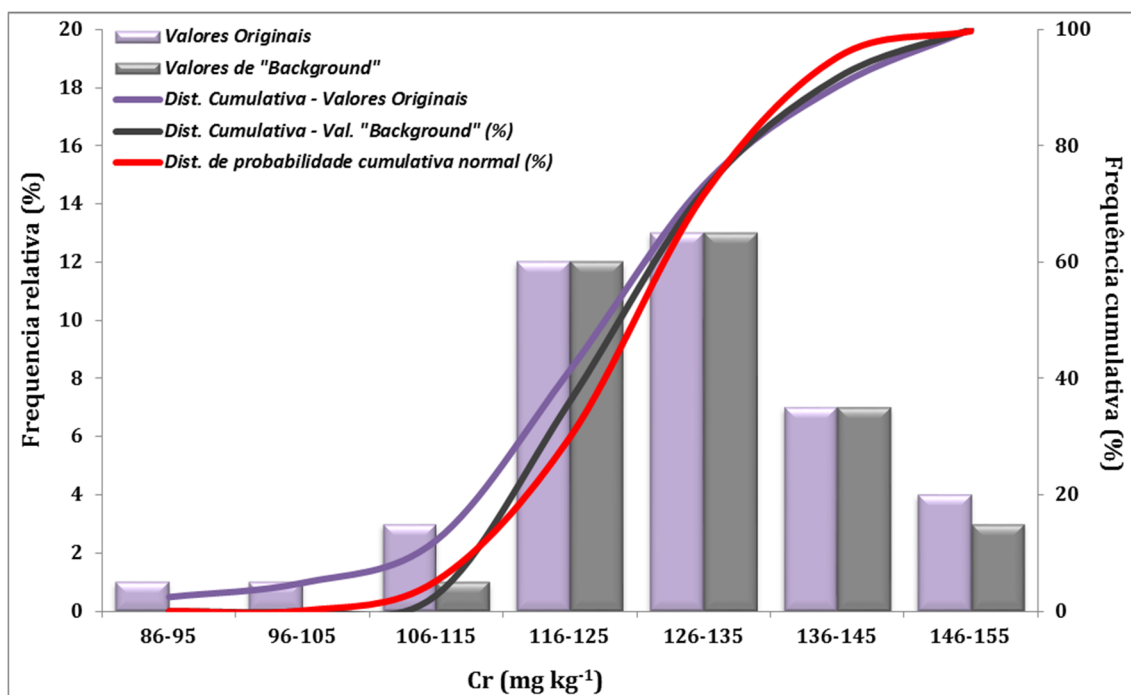


Figura IV. 32 - Distribuição dos teores de Cr ao longo da coluna sedimentar ALC-S. Valores de fundo geoquímico obtido através da aplicação da técnica iterativa 2- σ (Teste estatístico de Lilliefors [$\alpha=0,05$]: $T_{crit.}= 0,148$; $T= 0,062$).

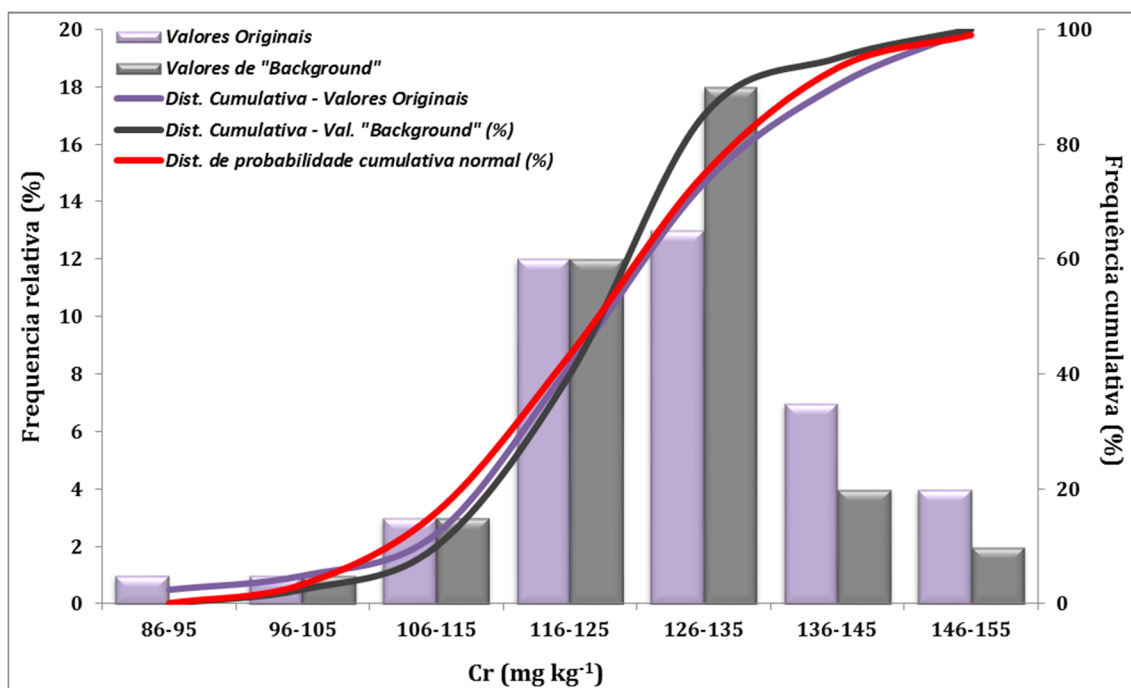


Figura IV. 33 - Distribuição dos teores de Cr ao longo da coluna sedimentar ALC-S. Valores de fundo geoquímico obtido através da aplicação da *função distribuição calculada* (Teste estatístico de Lilliefors [$\alpha=0,05$]: $T_{crit.}= 0,140$; $T= 0,103$).

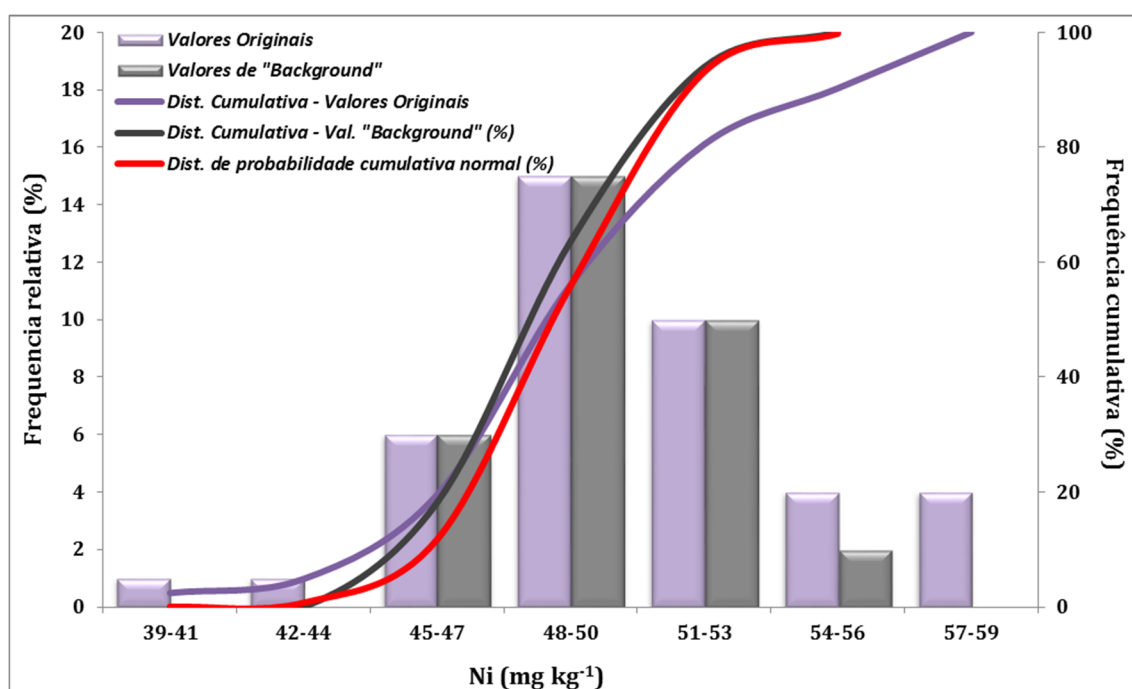


Figura IV. 34 – Distribuição dos teores de Ni na coluna sedimentar ALC-S. Valores de fundo geoquímico obtido através da aplicação da técnica iterativa 2- σ (Teste estatístico de Lilliefors [$\alpha=0,05$]: $T_{crit.}= 0,154$; $T= 0,077$).

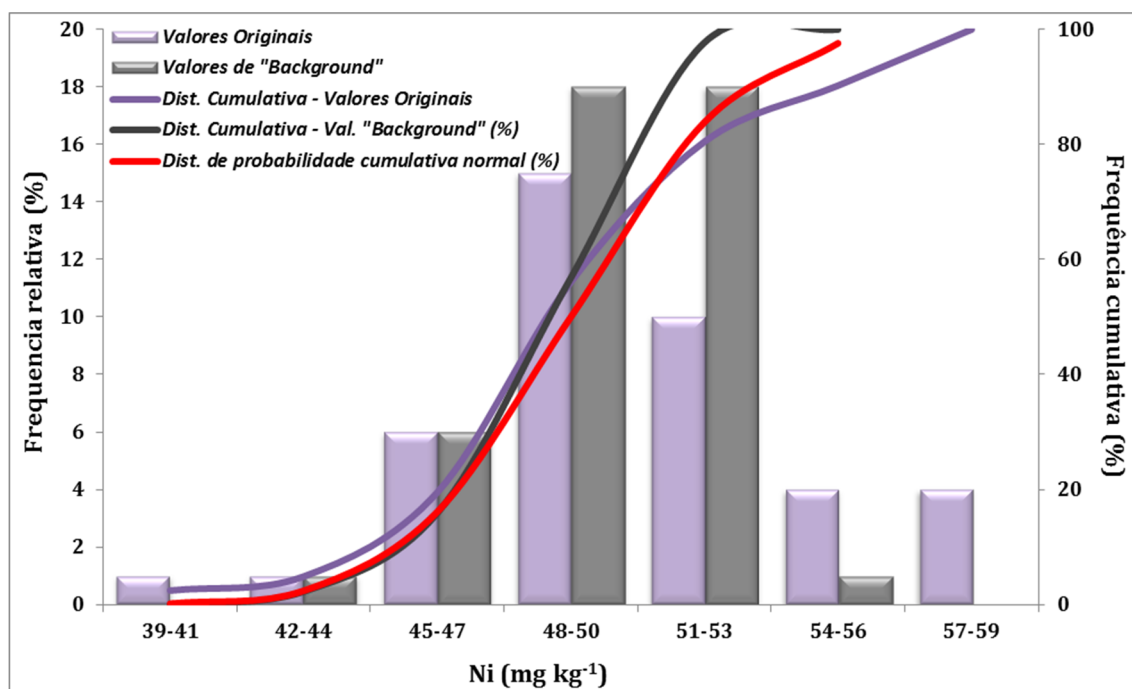


Figura IV. 35 – Distribuição dos teores de Ni na coluna sedimentar ALC-S. Valores de fundo geoquímico obtido através da aplicação da *função distribuição calculada* (Teste estatístico de Lilliefors [$\alpha=0,05$]: $T_{crit.}= 0,134$; $T= 0,139$).

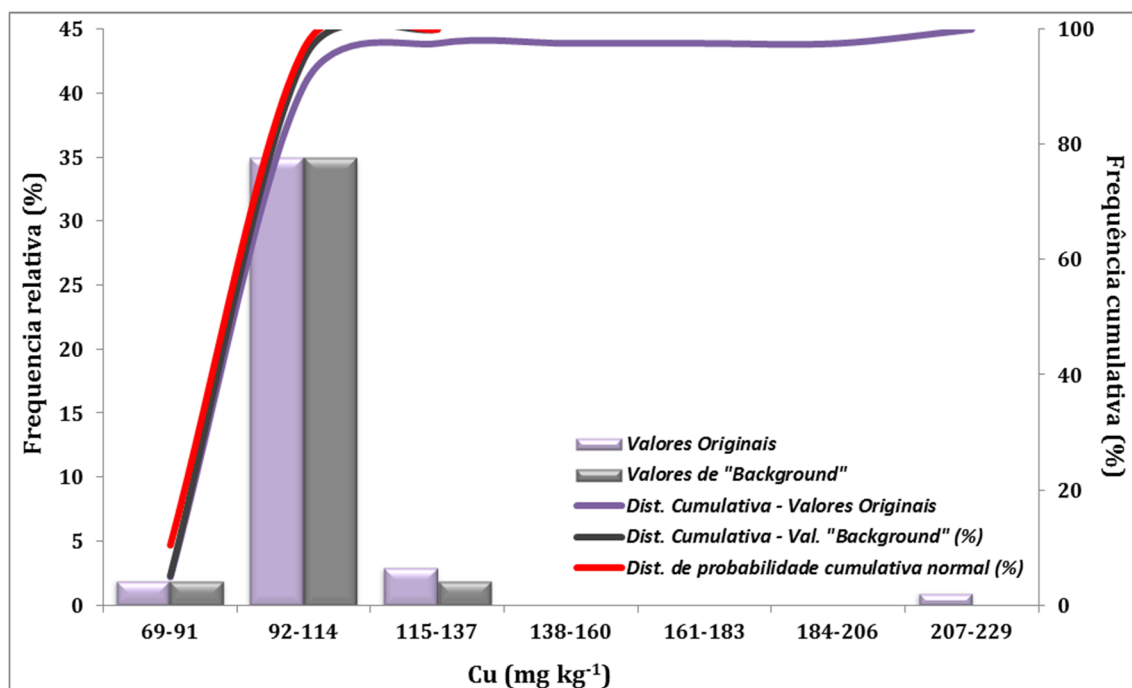


Figura IV. 36 - Distribuição dos teores de Cu na coluna sedimentar ALC-S. Valores de fundo geoquímico obtido através da aplicação da técnica iterativa 2- σ (Teste estatístico de Lilliefors [$\alpha=0,05$]: $T_{crit.}= 0,142$; $T= 0,053$).

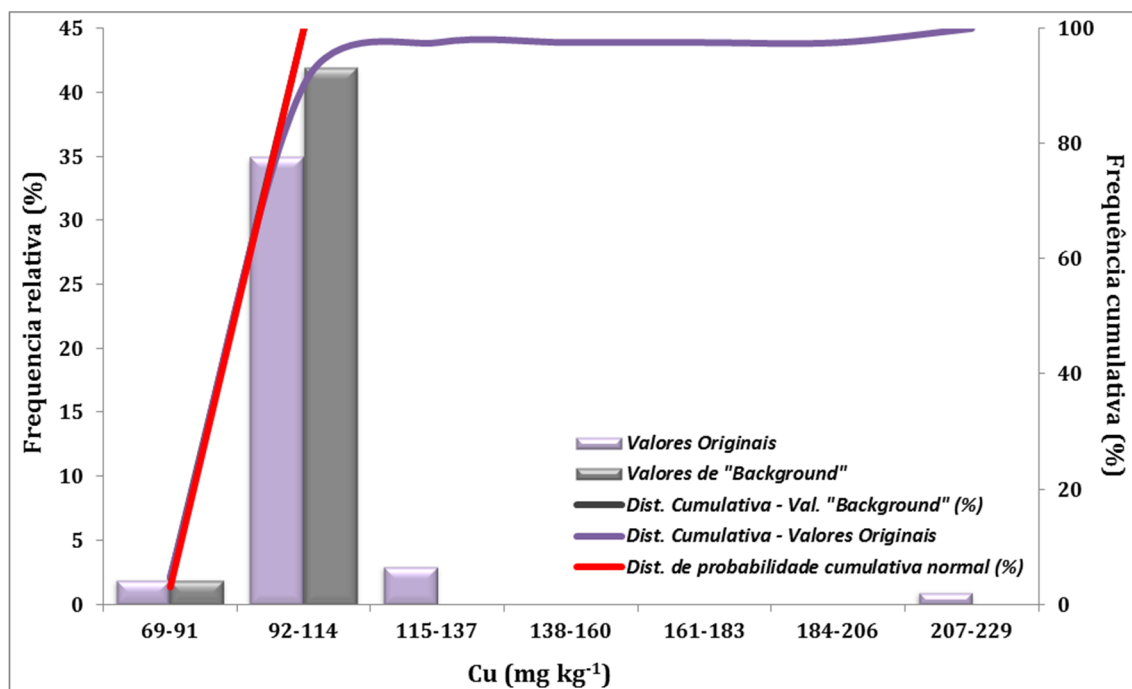


Figura IV. 37 - Distribuição dos teores de Cu na coluna sedimentar ALC-S. Valores de fundo geoquímico obtido através da aplicação da função distribuição calculada (Teste estatístico de Lilliefors [$\alpha=0,05$]: $T_{crit.}= 0,134$; $T= 0,015$).

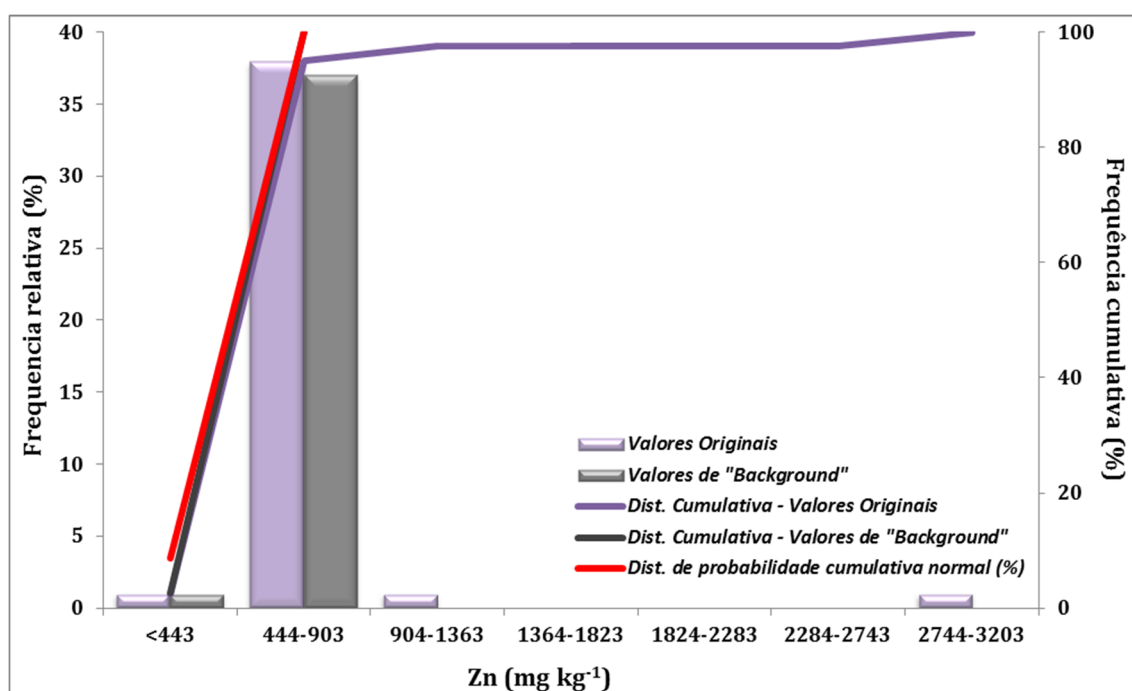


Figura IV. 38 – Distribuição dos teores de Zn na coluna sedimentar ALC-S. Valores de fundo geoquímico obtidos através da aplicação da técnica iterativa 2- σ (Teste estatístico de Lilliefors [$\alpha=0,05$]: $T_{crit.}=0,144$; $T=0,061$).

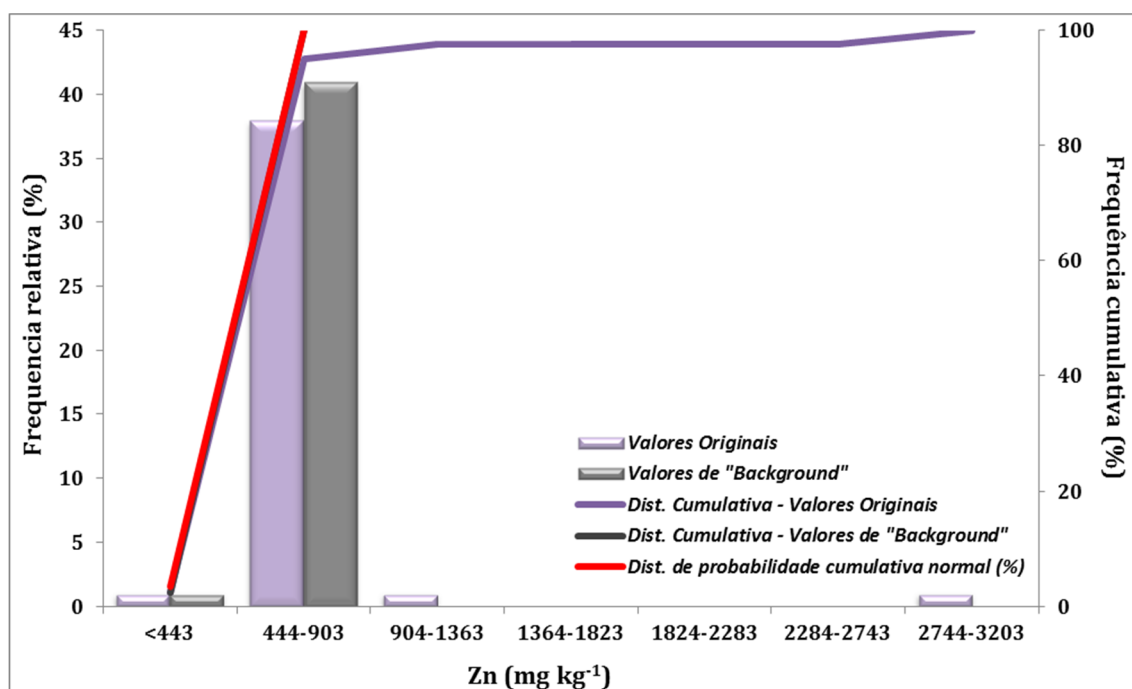


Figura IV. 39 – Distribuição dos teores de Zn na coluna sedimentar ALC-S. Valores de fundo geoquímico obtidos através da aplicação da função distribuição calculada (Teste estatístico de Lilliefors [$\alpha=0,05$]: $T_{crit.}=0,137$; $T=0,011$).

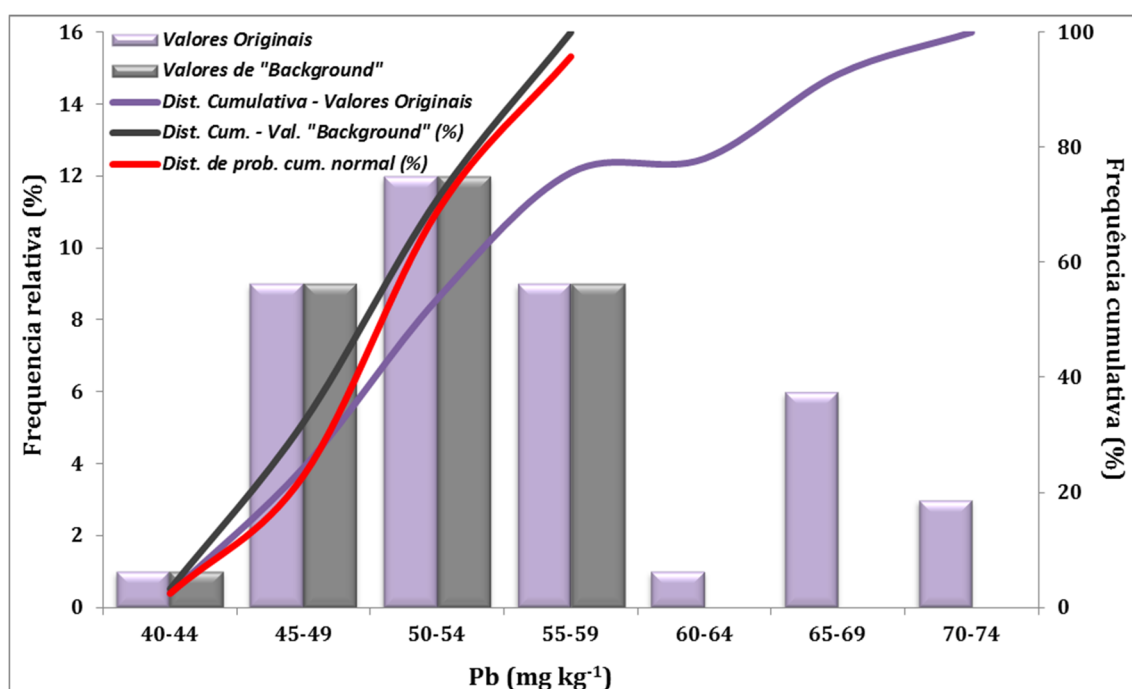


Figura IV. 40 – Distribuição dos teores de Pb na coluna sedimentar ALC-S. Valores de fundo geoquímico obtidos através da aplicação da técnica iterativa $2\text{-}\sigma$ (Teste estatístico de Lilliefors [$\alpha=0,05$]: $T_{\text{crit.}}= 0,159$; $T= 0,093$).

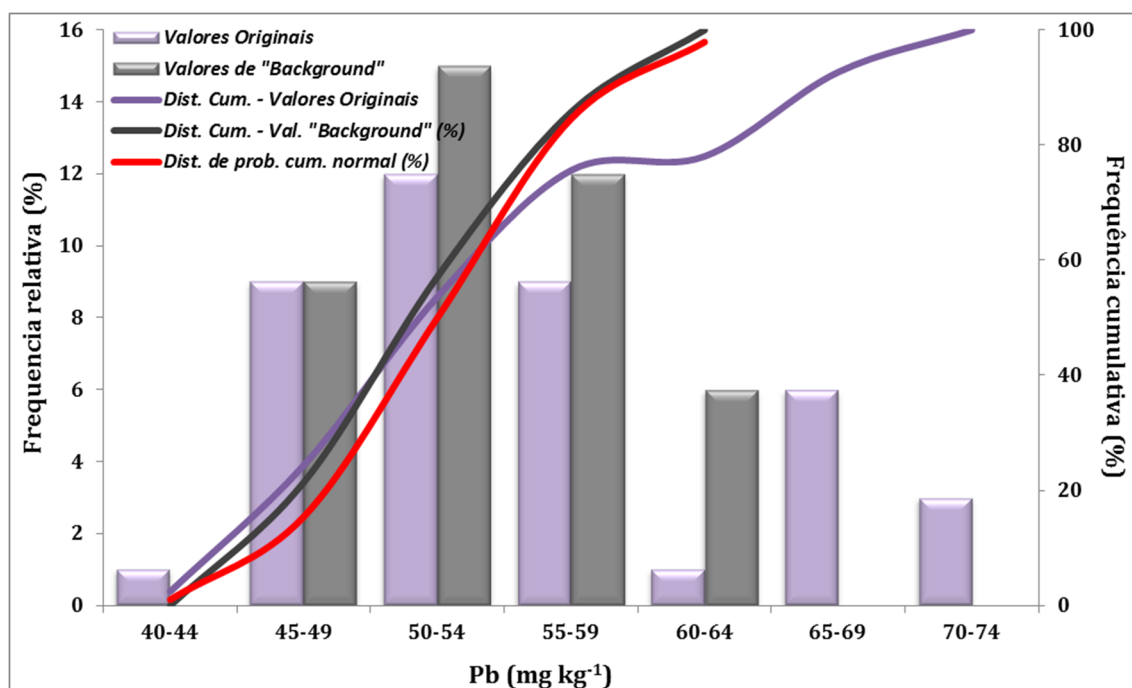


Figura IV. 41 – Distribuição dos teores de Pb na coluna sedimentar ALC-S. Valores de fundo geoquímico obtidos através da aplicação da *função distribuição calculada* (Teste estatístico de Lilliefors [$\alpha=0,05$]: $T_{\text{crit.}}= 0,137$; $T= 0,071$).

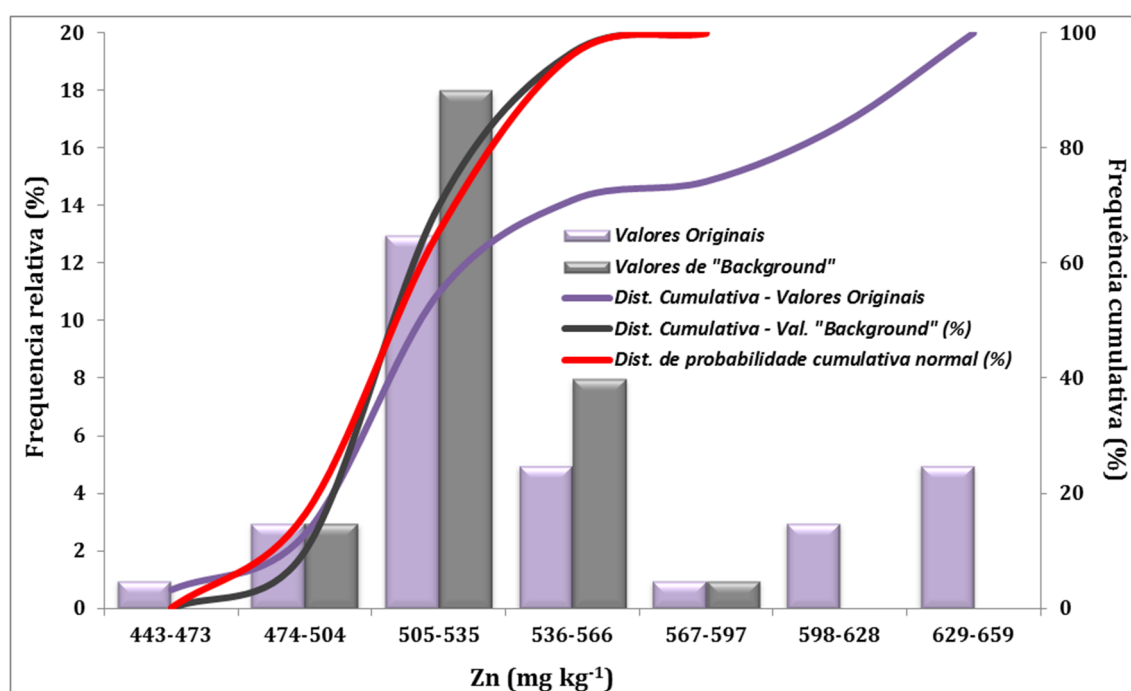


Figura IV. 42 – Distribuição dos teores de Zn na coluna sedimentar ALC-S, após a remoção da subpopulação de dados caracterizada pelas concentrações mais elevadas deste metal. Valores de fundo geoquímico obtidos através da reaplicação da *função distribuição calculada* (Teste estatístico de Lilliefors [$\alpha=0,05$]: $T_{crit.} = 0,161$; $T = 0,064$).

Tabela IV. 14 – Valores de fundo geoquímico determinados para a coluna sedimentar ALC-S, através de dois métodos estatísticos (*valor-limiar, coincidente com o limite superior do intervalo de valor de fundo geoquímico).

MÉTODO ESTATÍSTICO	Cr	Ni	Cu	Zn	Pb
Técnica Iterativa 2σ	112 – 148*	45 – 54*	86 – 115*	393 – 705*	44 – 60*
Função Distribuição Calculada	103 – 151*	44 – 56*	91 – 105*	434 – 628*	44 – 64*

Para o Cr e para o Ni a diferença do valor limiar obtido por cada um dos métodos é $\leq 3 \text{ mg kg}^{-1}$, encontrando-se inserido no intervalo do erro da metodologia analítica; porém, através da observação das curvas cumulativas dos valores de fundo geoquímico obtido por meio de cada método estatístico (Figura IV. 32 a 35), verifica-se que quando se aplica técnica iterativa 2 σ , a curva cumulativa relativa aos valores de fundo geoquímico ajusta-se melhor à curva cumulativa de uma distribuição normal. Inclusive, para o Ni não foi assegurada, pelo teste de Lilliefors ($T_{crit.} < T$), a normalidade dos valores que compõem o *background* geoquímico resultante da aplicação do método função distribuição calculada, observando-se com o incremento do número de classes de concentração um maior desfasamento entre as duas curvas (Figura IV. 35).

Uma vez que a distribuição dos elementos Cu, Zn e Pb não é unimodal, teoricamente a *f.d.c.* é o método estatístico mais adequado para a determinação dos valores de fundo geoquímico e respectivo valor-limiar; o valor limiar obtido por este método é inferior ao alcançado pela técnica iterativa- 2σ no caso do Cu e do Zn, verificando-se o oposto para o Pb. O facto de o Cu e o Zn apresentarem um valor-limiar superior aquando da aplicação do método função distribuição calculada, pode ser devido ao facto destes metais exibirem um comportamento nitidamente oposto ao que é suposto observar-se ao longo de uma coluna sedimentar em estudos de avaliação do valor de fundo geoquímico, uma vez que ambos os elementos apresentam concentrações máximas na base e que vão decrescendo em direcção à superfície; o facto de a densidade de amostras analisadas no terço superficial da sondagem ser superior à da restante sondagem, poderá afectar o cálculo dos valores de fundo geoquímico e o estabelecimento do respectivo valor-limiar.

A distribuição das concentrações de Cr apresenta um enviesamento à esquerda (assimetria de -0,339, Anexo III. 15) relativamente ao teor médio de 127 mg kg^{-1} , tendo sido excluídas para efeitos de definição do valor de fundo geoquímico por meio da técnica iterativa 2σ um total de 5 amostras. Somente a amostra que se encontra à profundidade média de 45,5 cm e cujo teor é de 153 mg kg^{-1} se encontra enriquecida neste metal; as restantes 4 amostras ($[\text{Cr}] = 95 \text{ a } 110 \text{ mg kg}^{-1}$) encontram-se abaixo do limite inferior de *background* geoquímico de 112 mg kg^{-1} , indicando a ocorrência de diluição deste elemento nas amostras em causa.

O Ni apresenta para o seu intervalo de valores de fundo geoquímico um valor-limiar de 54 mg kg^{-1} , individualizando com recurso à técnica iterativa 2σ uma população enriquecida neste elemento, composta por 6 amostras com teores entre 55 e 59 mg kg^{-1} , que ocorrem dispersas desde a base até aos 83 cm de profundidade; porém, também existem duas amostras ($[\text{Ni}] = 41 \text{ e } 44 \text{ mg kg}^{-1}$) onde este metal se encontra diluído.

Tendo em conta o valor-limiar obtido em resultado do emprego do método *f.d.c.*, o *background* geoquímico de Cu, Zn e Pb na coluna sedimentar ALC-S, após a remoção de 12, 10 e 9 amostras, é de 91 – 105, 434 – 628 e 44 – 64 mg kg^{-1} , respectivamente (Figura IV. 37, 39 e 41). Mas enquanto as amostras enriquecidas em Pb ($66 \text{ a } 73 \text{ mg kg}^{-1}$) surgem dispersas ao longo da coluna sedimentar acima dos 91 cm de profundidade, as amostras enriquecidas (relativamente ao intervalo de concentrações mais baixo) em Cu ($106 \text{ a } 228 \text{ mg kg}^{-1}$) e Zn ($636 \text{ a } 3200 \text{ mg kg}^{-1}$) concentram-se na parte inferior da coluna sedimentar ALC-S, abaixo dos 83 e 96 cm de profundidade, respectivamente. Todavia, pela observação dos histogramas de Zn (Figura IV. 28 a 30) existem 3 populações no conjunto de dados originais, tendo-se efectuado somente a separação da população constituída pelos valores mais elevados das restantes; logo, o intervalo de concentrações de 434 a 628 mg kg^{-1} não corresponde aos valores de fundo geoquímico de Zn, sendo necessário efectuar-se novos cálculos para as restantes 31 amostras. Da reaplicação do método *f.d.c.* ao conjunto de dados remanescente, que apresenta uma distribuição

bimodal, obtém-se valores de fundo geoquímico entre 451 e 541 mg kg⁻¹ (Figura IV. 29 e 42); deste modo, é possível considerar que o enriquecimento em Zn na coluna sedimentar ALC-S surge abaixo dos 79 cm de profundidade, embora a amostra à profundidade média de 45,5 cm também apresente enriquecimento em Zn.

De acordo com os resultados obtidos com o método estatístico, verificam-se três situações distintas: (1) de um modo geral não ocorre enriquecimento em Cr, sendo o seu valor de fundo geoquímico de 112 - 148 mg kg⁻¹; (2) existe enriquecimento em Pb quando o seu teor é superior a 64 mg kg⁻¹, situação que ocorre em 9 amostras dos 91 cm superficiais da sondagem ALC-S; e (3) para o Ni, Cu e Zn as amostras com teores mais elevados concentram-se na base da coluna sedimentar (abaixo dos 83 cm de profundidade para o Ni e o Cu, e de um modo geral abaixo dos 73 cm de profundidade para o Zn), verificando-se uma redução dos teores destes elementos em direcção à superfície. Logo, os valores obtidos não correspondem ao *background* geoquímico do Ni, Cu e Zn; deste modo, o respectivo valor-limiar de 106, 541 e 64 mg kg⁻¹ delimita duas secções, correspondendo a secção inferior provavelmente a uma zona enriquecida diageneticamente em metais, que se encontram sob a forma de sulfuretos, à qual se sobrepõe uma secção onde os teores destes metais de um modo geral são inferiores ao valor-limiar estipulado. Cingindo a determinação dos coeficientes de variação ao conjunto de dados que corresponde ao valor de fundo geoquímico, em *senso lato*, verifica-se um decréscimo da variabilidade das concentrações dos cinco metais em estudo ($CV \leq 10\%$); no caso do Zn a exclusão das duas populações que correspondem aos teores mais elevados deste metal contribuem para que haja no total uma redução do coeficiente de variação de ~17 vezes comparativamente ao obtido para o conjunto de dados inicial.

Complementarmente, devido ao facto de no metro superficial da sondagem ALC-S a amostragem ser mais densa, efectuou-se uma manipulação do conjunto de dados iniciais para se perceber de que modo a subamostragem poderá afectar os resultados finais dos métodos estatísticos. Visando este objectivo, criou-se dois conjuntos de dados constituídos por 52 e 32 amostras que foram designados de CD1 e CD2 (Anexos III. 16 e 17), respectivamente. CD1 foi gerado pela adição, abaixo dos 98 cm de profundidade, de uma amostra fictícia entre cada amostra analisada e cuja concentração resulta da média dos teores de cada elemento entre as duas amostras adjacentes. Por sua vez, CD2 resultou da remoção de 9 amostras nos 98 cm superficiais da coluna sedimentar ALC-S, mantendo um número total de amostras que permita a aplicação de ambos os métodos estatísticos. A selecção de amostras a eliminar foi efectuada de um modo sistemático, tendo-se excluído uma amostra por cada duas amostras consecutivas. O processamento e análise de ambos os conjuntos de dados para a obtenção de valores de fundo geoquímico e valor-limiar foi o mesmo a que o conjunto de dados original foi submetido; deste modo, em resultado da observação dos histogramas e respectivas curvas de distribuição cumulativa para cada elemento (Anexos III. 18 a 47), verifica-se que a técnica iterativa 2- σ é a que melhor se aplica

para a estimativa dos valores de fundo de Cr e Ni, e a *f.d.c* para os restantes elementos, estando os resultados obtidos expressos na Tabela IV. 15.

Tabela IV. 15 – Valores de fundo geoquímico determinados para a coluna sedimentar ALC-S, através de dois métodos estatísticos (* valor-limiar, coincidente com o limite superior do intervalo de valores de fundo geoquímico; ^{a, b e c} intervalo de concentrações resultante da remoção da primeira, segunda e terceira população de valores anómalos, respectivamente).

CONJUNTO DE DADOS	Cr	Ni	Cu	Zn	Pb
CD1	108-143*	45-57*	90 – 110 ^a 91 – 101 ^{*b}	396 – 792*	46-61*
CD2	109-143*	45-54*	89-109 ^a 91 – 102 ^{*b}	412 – 711 ^a 431 – 635 ^b 449 – 542 ^{*c}	44-64*

Possivelmente devido à relativa uniformidade que o Cr e o Ni apresentam ao longo da coluna sedimentar, os limites do intervalo de valores de fundo geoquímico obtido para estes elementos, através da técnica iterativa 2- σ , não diferem muito entre os três conjuntos de dados, que apresentam uma distribuição unimodal com valores de mediana iguais ou muito similares (ver Tabelas XIV a XVI do Anexo II). O valor-limiar dos valores de fundo geoquímico do Cu definido para CD1 e CD2, com recurso ao método *f.d.c.*, é ligeiramente superior ao obtido para o conjunto de dados originais (105 mg kg⁻¹), em parte reflectindo pequenas diferenças no valor de mediana (Md = 98 mg kg⁻¹; Md_{CD1} = 100 mg kg⁻¹; Md_{CD2} = 99 mg kg⁻¹); mas após a reaplicação dos métodos estatísticos para distinguir as duas populações que constituem o restante conjunto de dados (Anexos III. 37 e 43), o valor-limiar decaiu para 102 e 101 mg kg⁻¹, respectivamente. Relativamente ao Zn, verifica-se um aumento da amplitude dos valores de fundo geoquímico, e respectivo valor-limiar, associados a CD1 e CD2 comparativamente ao conjunto de dados original, aquando da primeira aplicação do método estatístico *f.d.c.*. Por sua vez, entre os conjuntos de dados CD1 e CD2, cuja mediana é 594 e 561 mg kg⁻¹, respectivamente, verifica-se uma diferença de ~80 mg kg⁻¹ entre o valor-limiar obtido para cada um deles (Tabela IV. 15). Ou seja, em consequência da manipulação dos dados originais, ocorreu um desvio da mediana de CD1 e CD2 no sentido de teores de Zn, e consequentemente do valor-limiar estimado, mais elevados. Para CD1 o método *f.d.c.* permitiu eliminar todos os valores anómalos correspondentes a concentrações de Zn superiores a 792 mg kg⁻¹; porém o teste estatístico de Lilliefors não considera válida a sua reaplicação ao conjunto de dados remanescente, que também não exibe uma distribuição unimodal dos teores deste metal. Para CD2 a reaplicação deste método, às amostras que apresentam teores de Zn entre 412 e 711 mg kg⁻¹, possibilitou a exclusão de uma segunda população de valores anómalos e a redução do intervalo de concentrações para 431 a 635 mg kg⁻¹ (Anexo III. 45); contudo, devido a permanecer mais que uma população na distribuição dos teores Zn, só após a terceira aplicação da *f.d.c.* é que se alcançou os valores de fundo geoquímico de 449 – 542 mg kg⁻¹ (Anexo III. 46). Relativamente ao Pb, a aplicação

da *f.d.c.* aos conjuntos de dados CD1 devolveu valores de fundo geoquímico cujo intervalo de concentrações é igual ao obtido para o conjunto de dados originais, e muito semelhante ao resultante do conjunto de dados CD2, mais uma vez reflectindo ligeiras oscilações no valor da mediana para cada conjunto de dados.

IV.4.A.3. Comparação entre as metodologias aplicadas para a estimativa de valores de fundo geoquímico no estuário superior

De modo a comparar os resultados obtidos através do método geoquímico e estatístico como representativos do valor de fundo geoquímico local, procedeu-se ao cálculo do valor de mediana de cada sub-conjunto de amostras. Porém, o sub-conjunto de dados obtido através do método geoquímico foi previamente submetido a uma remoção iterativa de *outliers*, até que todos os dados se encontrassem englobados no intervalo $média \pm 2\sigma$ (Tabela IV. 16). O intervalo de concentrações indicado na tabela IV. 16, para ambos os métodos, corresponde aos valores reais das concentrações de metais obtidas nas amostras analisadas de ALC-S, e que se encontram compreendidos no intervalo definido matematicamente como *background* geoquímico. Como se pode constatar, a mediana obtida é relativamente similar, apesar de geralmente o número de amostras envolvidas para o estabelecimento deste parâmetro estatístico ser superior para o sub-conjunto de dados associado ao método estatístico, com excepção para o caso do Zn. Por exemplo, relativamente ao Cr existem ao longo de ALC-S um total de 36 amostras que exibem teores característicos do *background* geoquímico de acordo com o intervalo estabelecido pelo método estatístico, enquanto o método geoquímico recorreu a somente 20 amostras para o estabelecimento de concentrações de fundo geoquímico, das quais 4 foram excluídas por apresentarem concentrações abaixo do limite $média - 2\sigma$.

Tabela IV. 16 – Intervalo de concentrações (e mediana) e dos teores de Cr, Ni, Cu, Zn e Pb nas amostras da coluna sedimentar ALC-S da secção considerada como representativa do valor de fundo geoquímico.

MÉTODO	Cr	Ni	Cu	Zn	Pb
Geoquímico	115 – 132 (124) n = 16	46 – 49 (48) n = 8	91 – 101 (95) n = 22	455 – 533 (488) n = 21	44 – 59 (54) n = 14
Estatístico	115 – 147 (129) n = 36	47 – 54 (49) n = 33	91 – 105 (96) n = 29	455 – 533 (488) n = 21	44 – 63 (53) n = 32

IV.4.B. Estimativa de valores de fundo geoquímico para o estuário inferior

As colunas sedimentares recolhidas no estuário inferior representam a acumulação de sedimentos desde a segunda metade do século XVII no Sapal da Carrasqueira (CAR2), e desde a segunda metade do século XVIII no Sapal do Faralhão (FAR4) e da Malha da Costa (MC3); estas datas são anteriores ao início da exploração mineira industrial, na década de 60 do século XIX (Quevauviller *et al.*, 1989). Deste modo, é passível obter no registo sedimentar concentrações pré-industriais, que no presente caso se consideram como sendo valores de fundo geoquímico.

Como foi previamente mencionado, a estimativa dos valores de fundo geoquímico para o estuário inferior será efectuada somente com base no método geoquímico; ou seja, será inferido a partir do perfil de distribuição vertical de cada elemento (Cr, Zn e Pb) ao longo de cada uma das colunas sedimentares representativas das principais áreas intermareais do estuário inferior (Figura IV. 43 a 45). O intervalo de concentrações que caracteriza o valor de fundo geoquímico do Sapal da Malha da Costa, da Carrasqueira e do Faralhão, e a respectiva mediana, encontra-se expressos na tabela IV. 17.

Tabela IV. 17 – Valores de fundo geoquímico (e mediana) para as principais áreas intermareais do estuário inferior do Sado.

ELEMENTO (mg kg ⁻¹)	Cu	Zn	Pb
MC3 <i>Sapal da Malha da Costa</i>	37 – 42 (39)	95 – 107 (105)	31 – 37 (34)
CAR2 <i>Sapal da Carrasqueira</i>	38 – 40 (40)	97 – 131 (111)	15 – 27 (23)
FAR4 <i>Sapal do Faralhão</i>	40 – 51 (43)	67 – 162 (121)	26 – 49 (42)

No Sapal da Malha da Costa, a secção representativa dos valores de fundo geoquímico estende-se desde a base até à cota de 130, 120 e 140 cm, para o Cu, Zn e Pb, respectivamente (Figura IV. 43). Porém, a amostra com 16 mg kg⁻¹ de Pb foi excluída por aparentar ser resultante de um eventual processo de diluição deste metal.

Na coluna sedimentar CAR2 (Sapal da Carrasqueira) os valores representativos do *background* geoquímico do Cu e do Pb ocorrem desde a base até 87,5 e 135,5 cm (n.m.m.), respectivamente (Figura IV. 44), enquanto o Zn surge em concentrações consideradas de fundo geoquímico na camada de 13 cm de espessura entre as cotas de 106,5 e 119,5 cm (Figura IV. 44).

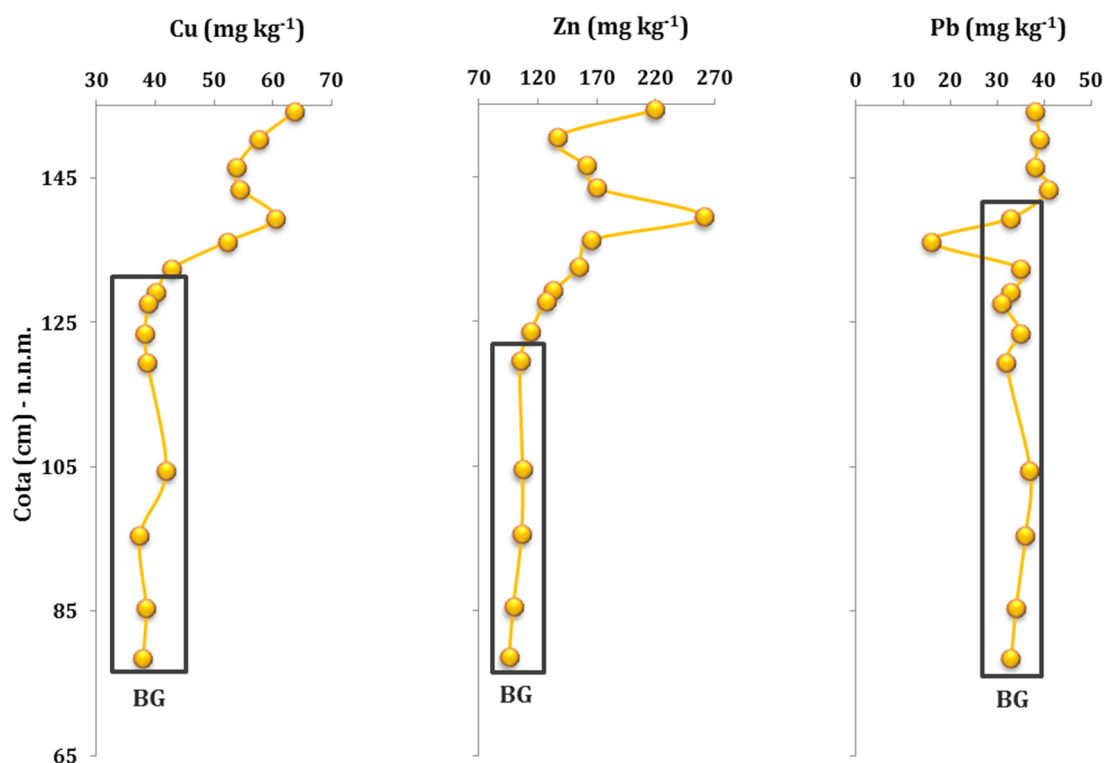


Figura IV. 43 – Identificação da secção do perfil de distribuição vertical dos teores de cobre (Cu), zinco (Zn) e chumbo (Pb) correspondente aos valores de fundo geoquímico (BG) para o Sapal da Malha da Costa (MC3).

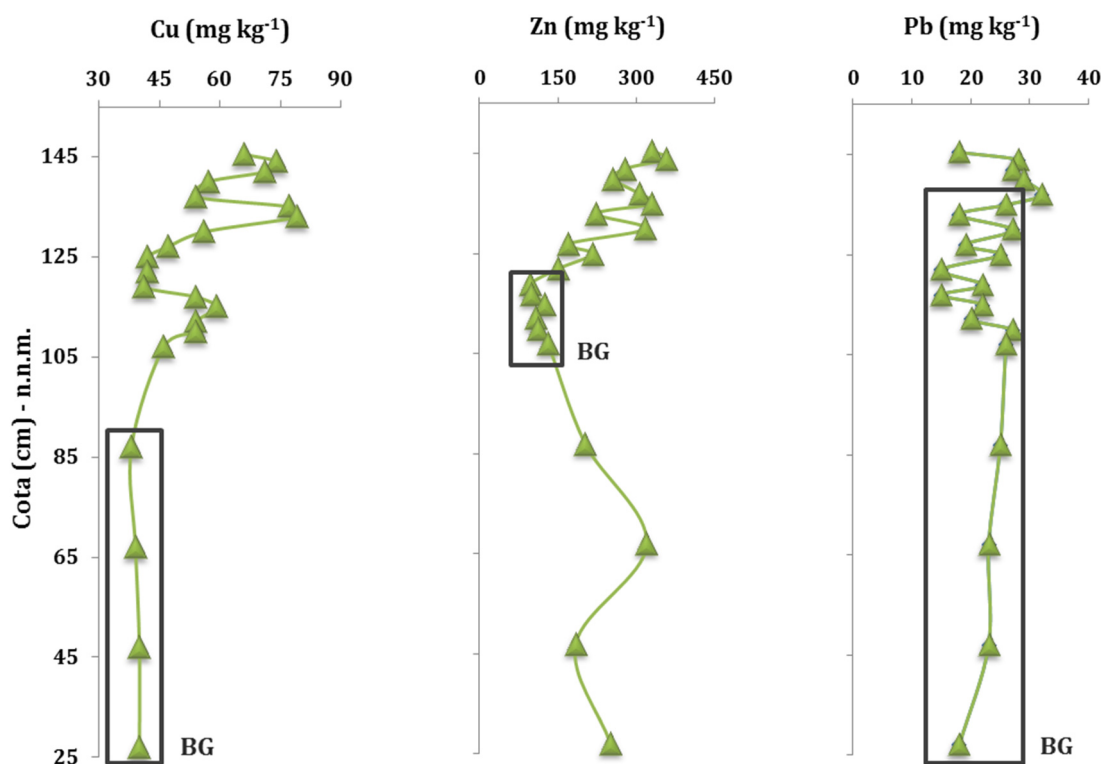


Figura IV. 44 – Identificação da secção do perfil de distribuição vertical dos teores de cobre (Cu), zinco (Zn) e chumbo (Pb) correspondente aos valores de fundo geoquímico (BG) para o Sapal da Carrasqueira (CAR2).

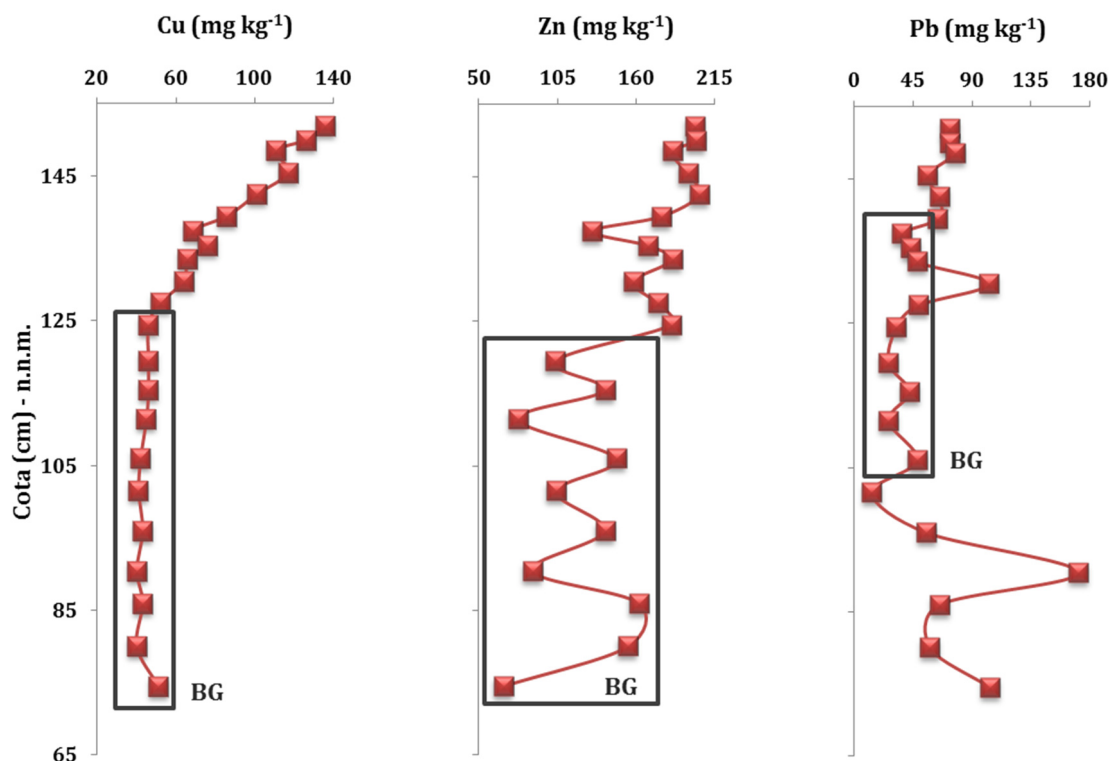


Figura IV. 45 – Identificação da secção do perfil de distribuição vertical dos teores de cobre (Cu), zinco (Zn) e chumbo (Pb) correspondente aos valores de fundo geoquímico (BG) para o Sapal do Faralhão (FAR4).

Do ponto de vista altimétrico, para os três metais em estudo, o topo da secção representativa dos valores de fundo geoquímico em FAR4 (Cu: 125 cm; Zn: 120 cm e Pb: 138 cm acima n.m.m.), proveniente do Sapal do Faralhão, ocorre a uma cota semelhante à dos outros dois ambientes intermareais (Figura IV. 45). Porém, para a determinação dos valores de fundo geoquímico do Pb somente se recorreu à secção compreendida entre as cotas de 105,5 e 138 cm, tendo-se excluído a amostra correspondente à cota média de 130,5 cm devido a apresentar um teor elevado (103 mg kg⁻¹) relativamente às amostras que foram analisadas ao longo desta secção.

IV.4.C. Comparação dos valores de fundo geoquímico das principais áreas intermareais do estuário do Sado

Comparando os intervalos de concentração que definem o valor de fundo geoquímico local de cada área intermareal amostrada, verifica-se que estes são relativamente semelhantes no estuário inferior do Sado, mas distintos para o estuário superior do Sado. Os valores de fundo geoquímico de Cu, Zn e Pb estabelecidos com base na coluna sedimentar ALC-S (Sapal de Alcácer do Sal) são mais elevados que os determinados para as restantes colunas sedimentares (Tabela IV. 16 e 17); destaca-se o Zn, que exhibe concentrações uma ordem de grandeza superior. Assim sendo, não é possível estimar um *background* geoquímico para todo o estuário do Sado, diferenciando-se concentrações para o estuário inferior e para

o estuário superior (Tabela IV. 18), fazendo a ressalva que para este último sector os intervalos de concentração de Ni, Cu e Zn correspondem aos teores mais baixos que ocorrem na coluna sedimentar ALC-S.

Como as concentrações de fundo geoquímico de Cu são relativamente semelhantes ao longo do estuário inferior do Sado, agrupou-se a população de dados representativa do *background* geoquímico de cada área intermareal (Sapal da Malha da Costa, Carrasqueira e Faralhão); para este novo conjunto de dados, calcularam-se os parâmetros estatísticos média e desvio-padrão, de modo a remover iterativamente potenciais valores anómalos que não sejam englobados pelo intervalo $média \pm 2\sigma$. Deste modo, os valores de fundo geoquímico de Cu para o estuário inferior do Sado, estabelecido com base em 22 amostras, é de $37 - 46 \text{ mg kg}^{-1}$ (mediana = 40 mg kg^{-1}). Relativamente ao Zn, os intervalos de concentrações pristinas/pré-industriais dos Sapais da Malha da Costa e da Carrasqueira são similares, mas no Sapal do Faralhão apresenta uma maior amplitude; apesar deste facto efectuou-se o mesmo procedimento que foi aplicado aos dados de Cu, encontrando-se o teor de 20 amostras abrangido no intervalo $média \pm 2\sigma$. Os valores de fundo geoquímico do Zn para o estuário inferior do Sado variam entre 67 e 154 mg kg^{-1} , aos quais corresponde uma mediana de 105 mg kg^{-1} . Os valores de fundo geoquímico de Pb do Sapal da Carrasqueira são inferiores aos obtidos para as restantes áreas do estuário inferior, não se compreendendo, até à data, o motivo para tal discrepância; contudo reuniram-se todas as amostras cujo teor em Pb se insere no intervalo de concentrações de fundo geoquímico de cada área intermareal para se definir um valor de fundo geoquímico deste metal para todo o estuário inferior, após a remoção de três amostras do conjunto total de dados, entre 15 e 43 mg kg^{-1} (mediana = 27 mg kg^{-1}) (Tabela IV. 18).

Apesar dos sedimentos que se depositam nas áreas intermareais serem compostos por materiais de diferentes proveniências, a principal fonte do material minerogénico que se deposita neste tipo de ambientes são as litologias aflorantes na bacia hidrográfica. Quevauviller *et al.* (1989) apresentaram valores de referência para a bacia hidrográfica do Sado, estabelecidos com base na análise de amostras de xistos e formações detríticas (Tabela IV. 19). Contudo, como já foi mencionado, o rio Sado drena uma zona mineralizada – a Faixa Piritosa Ibérica, com minérios de pirite que apresentam teores em Ni, Cu, Zn e Pb superiores aos obtidos em xistos e formações detríticas (Tabela IV. 19), mas que são idênticos aos obtidos em sedimentos fluviais que drenam áreas mineiras (Quevauviller *et al.*, 1989). Por sua vez, Alvarenga *et al.* (2004) analisaram solos, relativamente aos teores em Cr, Cu, Zn e Pb (Tabela IV. 20), do couro mineiro de Aljustrel: (1) na área adjacente à Mina de Algares, incluindo rejeitos mineiros e escombreciras, e (2) nos bancos da ribeira de Água Forte, afluente no qual, em períodos chuvosos, os reservatórios descarregam os efluentes ácidos armazenados. Verifica-se que as concentrações obtidas de Cu, Zn e Pb são muito superiores às estabelecidas como referência para a bacia hidrográfica do Sado (Tabela IV. 19), mas que diminuem significativamente para jusante da área de mineração.

Na coluna sedimentar ALC-S o intervalo de concentrações que caracteriza as secções com teores mais baixos em Ni, Cu e Zn exibe valores superiores às concentrações de referência destes metais na bacia hidrográfica do Sado, sendo esta diferença mais significativa relativamente ao Zn (concentrações 5 a 8 vezes superiores ao valor de referência); contudo não alcançam os teores apresentados pelos minérios de pirite. O valor máximo de Cu obtido em ALC-S é de 228 mg kg⁻¹, sendo este valor semelhante ao limite inferior de concentrações deste metal nos bancos de Água Forte; porém, para o Zn o seu valor mínimo é de 443 mg kg⁻¹, excedendo os valores que ocorrem nos sedimentos dos bancos de Água Forte e estando compreendido no intervalo de concentrações que caracteriza os solos na área circundante à Mina de Algares. A concentração de referência de Pb na bacia hidrográfica do Sado corresponde sensivelmente ao limite inferior dos valores de fundo geoquímico estabelecidos na presente dissertação para o estuário superior. Verifica-se que as concentrações encontradas ao longo de ALC-S são no mínimo 4 a 6 vezes inferiores às concentrações obtidas nos bancos da ribeira de Água Forte, que por sua vez são uma ordem de grandeza inferior às determinadas em solos na área adjacente à mina de Algares; tal facto aponta para a possibilidade de o couro mineiro de Aljustrel não influenciar significativamente o conteúdo deste metal nos sedimentos estuarinos.

Comparando os intervalos de concentração de fundo geoquímico do Cu, Zn e Pb do estuário inferior com o respectivo valor de referência para a bacia hidrográfica do Sado, constata-se que: os valores de fundo geoquímico do Cu são até 1,5 vezes superiores ao valor de referência; a concentração de referência de Zn na bacia hidrográfica encontra-se compreendida no intervalo de valores que caracterizam o *background* geoquímico deste elemento no estuário inferior; e o valor de referência de Pb na bacia hidrográfica situa-se perto do limite superior dos valores de fundo geoquímico deste metal no Sapal da Malha da Costa e do Faralhão, sendo aproximadamente 2 a 3 vezes superior às concentrações que caracterizam o seu *background* geoquímico no Sapal da Carrasqueira.

Tabela IV. 18 – Valores de fundo geoquímico para o Estuário do Sado (os valores entre parênteses correspondem à mediana das concentrações de cada metal no conjunto de amostras consideradas como representativas de condições pré-industriais).

ELEMENTO (mg kg ⁻¹)	Cr	Ni	Cu	Zn	Pb
Estuário Superior	115 – 147 (123)	47 – 54 (48)	91 – 105 (95)	455 – 533 (488)	44 – 63 (44)
Estuário Inferior	-	-	37 – 46 (40)	67 – 154 (106)	15 – 43 (27)

Tabela IV. 19 – Valores de referência de metais na bacia hidrográfica do Sado, e concentrações desses metais em minérios de pirite da Faixa Piritosa Ibérica (^a Quevauviller *et al.* (1989); ^b após Carvalho *et al.* (1971) in Quevauviller *et al.* (1989)).

ELEMENTO (mg kg ⁻¹)	Cr	Ni	Cu	Zn	Pb
Bacia Hidrográfica ^a	-	39	31	81	43
Minérios ^b	-	100	700	1400	800

Tabela IV. 20 – Composição elementar de solos na área mineira de Aljustrel - (1) área circundante à Mina de Algaes e (2) bancos da ribeira de Água Forte (Alvarenga *et al.*, 2004).

ELEMENTO (mg kg ⁻¹)	Cr	Ni	Cu	Zn	Pb
1	29 – 44	-	354 – 1800	179 – 945	4338 – 3500
2	81 – 85	-	226 – 333	140 – 176	301 – 467

IV.5. AVALIAÇÃO DO GRAU DE CONTAMINAÇÃO EM METAIS VESTIGIAIS DOS SEDIMENTOS ACUMULADOS NAS PRINCIPAIS ÁREAS INTERMAREAIS DO ESTUÁRIO DO SADO

No presente subcapítulo as colunas sedimentares MC3, CAR2 e FAR4, que caracterizam as principais áreas intermareais do estuário, são avaliadas relativamente ao seu grau de contaminação em metais vestigiais com base em quatro classificações distintas que se baseiam: (1) no factor de enriquecimento (F.E.), (2) no índice de geoacumulação (Igeo), (3) no índice de carga poluente (PLI), e (4) na legislação portuguesa para material dragado (DC-DR 141, 1995/21), associando-se a esta última o índice PIN. Os três primeiros índices indicadores do grau de contaminação dos sedimentos têm em conta os valores de fundo geoquímico dos metais em análise e no seu cálculo recorreu-se ao valor da mediana do intervalo de concentrações que se encontra expresso na tabela IV. 18.

IV.5.A. AVALIAÇÃO DE ACORDO COM FACTORES DE ENRIQUECIMENTO (F.E.)

Tendo em conta as secções delimitadas pelo método directo em cada coluna sedimentar estudada, determinou-se para cada metal o seu teor Al-normalizado na secção que apresentava o intervalo de concentrações mais baixo (valor da mediana), e posteriormente calcularam-se os F.E._{metal} para todas as amostras em estudo (Tabela IV. 21 a 24).

Na coluna ALC-S, representativa do sedimento acumulado no Sapal de Alcácer do Sal, só se verificou enriquecimento ($F.E. \geq 1,5$) em 4 amostras (Figura IV. 46) – 269 – 270 cm: enriquecida em Cu ($F.E. = 2,4$ – enriquecimento mínimo a moderado) e Zn ($F.E. = 6,7$ – enriquecimento significativo); 119 - 120, 170 - 171 e 264 - 265 cm: enriquecidas somente em Zn ($F.E. = 1,5 - 1,9$ – enriquecimento mínimo a moderado); ou seja, não existe enriquecimento em Cr, Ni e Pb e o enriquecimento em Cu e Zn encontra-se essencialmente restrito à zona basal da coluna sedimentar ALC-S.

O Fe é particularmente sensível às condições redox do meio ambiente aquático; sob condições oxidantes, os óxidos e hidróxidos de Fe constituem um importante sumidouro de metais e mesmo em baixas concentrações o $Fe(OH)_3$ influencia a distribuição de diversos metais vestigiais. Uma vez que estes elementos vestigiais apresentam uma correlação positiva com o Fe, variando verticalmente em função deste metal alcalino, recalcularam-se os F.E. recorrendo ao Fe como agente normalizador. Os resultados obtidos não diferem significativamente dos que foram determinados com base em valores Al-normalizados (Figura IV. 21) Efectivamente, os sedimentos da coluna sedimentar ALC-S não apresentam enriquecimento em Cr, Ni e Pb; mas verifica-se que a amostra basal apresenta um enriquecimento mínimo a moderado em Cu ($F.E. = 2,4$) e um enriquecimento significativo em Zn ($F.E. = 6,5$), e suprajacentemente ocorre um enriquecimento moderado em Zn ($F.E. = 1,5 - 2,1$) em 5 amostras que se encontram dispersas até aos 96 cm de profundidade (Figura IV. 47). Para esta coluna sedimentar, independentemente da utilização do Al ou do Fe como elemento normalizador, as amostras que apresentam enriquecimento são as mesmas e exibem F.E. semelhantes.

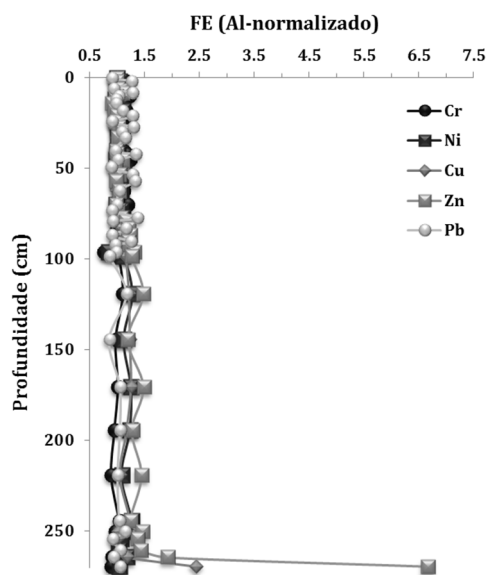


Figura IV. 46 – Distribuição vertical dos Factores de Enriquecimento (F.E.), recorrendo ao alumínio (Al) como elemento normalizador, em crómio (Cr), níquel (Ni), cobre (Cu), zinco (Zn) e chumbo (Pb) ao longo da coluna sedimentar ALC-S do estuário superior do Sado.

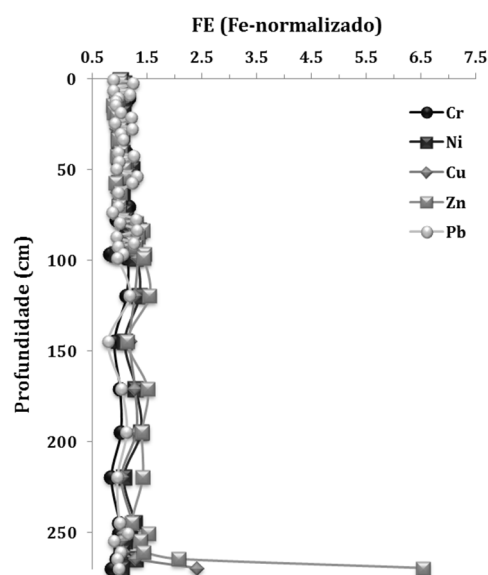


Figura IV. 47 – Distribuição vertical dos Factores de Enriquecimento (F.E.), recorrendo ao ferro (Fe) como elemento normalizador, em crómio (Cr), níquel (Ni), cobre (Cu), zinco (Zn) e chumbo (Pb) ao longo da coluna sedimentar ALC-S do estuário superior do Sado.

Os sedimentos que compõem as colunas sedimentares do estuário inferior do Sado exibem F.E. que não excedem 6,1 (Figura IV. 48 e Tabela IV. 22 a 24); ou seja, ou não se encontram enriquecidos ($F.E. < 1,5$) ou apresentam um enriquecimento mínimo a significativo ($1,5 \leq F.E. < 20$). O enriquecimento mínimo a moderado em Cu só surge na camada superficial das colunas sedimentares FAR4, CAR2 e MC3, acima da de 130, 132,5 e 135,5 cm, respectivamente. Os valores máximos ocorrem à superfície, sendo o $F.E._{Cu}$ determinado na amostra superficial de FAR4 (Sapal do Faralhão) superior ao obtido em CAR2 (Sapal da Carrasqueira) e MC3 (Sapal da Malha da Costa). De um modo geral, um enriquecimento mínimo a moderado em Zn surge acima da cota 124 e 132 cm (acima do n.m.m.) nas colunas sedimentares representativas do Sapal do Faralhão (FAR4: $F.E._{Zn} = 1,6 - 2,0$, excluindo um valor de 1,2) e da Malha da Costa (MC3: $F.E._{Zn} = 1,7 - 2,9$), respectivamente. Na coluna sedimentar CAR2, proveniente do Sapal da Carrasqueira, ocorre um enriquecimento mínimo a moderado de Zn em toda a sua extensão, excepto numa camada de 16 cm, compreendida entre as cotas de 106,5 e 122,5 cm; contudo, pressupõe-se que abaixo dos 105,5 cm (n.m.m.) o enriquecimento observado seja de origem diagenética uma vez que ocorre simultaneamente um incremento do teor em Fe, apresentando estes elementos um coeficiente de correlação de 0,7, significativo para um nível de confiança de 95%. (Anexo III.13). Não se verifica enriquecimento em Pb ao longo da coluna sedimentar CAR2, e somente surge enriquecimento mínimo a moderado ($F.E. = 1,6 - 1,8$) neste metal nos 12 cm superficiais da coluna sedimentar MC3. Porém, ao longo da coluna sedimentar FAR4 os sedimentos tendem a exibir enriquecimento mínimo a moderado, mas que aos 90,5 cm (n.m.m) alcança um F.E. máximo de 6,1 (enriquecimento significativo); somente 5 amostras dispersas ao longo da coluna sedimentar é que não exibiram enriquecimento ($F.E. < 1,5$).

O enriquecimento em Cu, Zn e Pb nos sedimentos de ambientes intermareais do estuário inferior inicia-se ao longo do século XX; apesar deste fenómeno não ocorrer de um modo síncrono ao longo do estuário inferior, é no Sapal do Faralhão (FAR4) que surgem sempre os primeiros indícios de enriquecimento nestes três metais. O enriquecimento em Zn nos sedimentos do Sapal do Faralhão inicia-se no final da década 10, mas são os sedimentos que se depositaram a partir da década de 70 que exibem os F.E. mais elevados ($F.E. = 1,8 - 2,1$). Por sua vez, no Sapal da Malha da Costa (MC3) o enriquecimento dos sedimentos em Zn alcança um valor máximo na década de 60 ($F.E. = 3,0$), ocorrendo posteriormente uma redução do fluxo deste metal nesta área intermareal; porém, a camada superficial desta coluna sedimentar (1,5 cm), que se depositou a partir do final da década de 90, apresenta um F.E. de 2,7, embora este incremento possa estar eventualmente associado à presença de raízes e fibras vegetais da vegetação colonizadora. Nos sedimentos do Sapal da Carrasqueira (CAR2) observa-se um enriquecimento em Zn relativamente contínuo desde a década de 50, observando-se um incremento mais acentuado a partir da última década do século XX que se reflecte em F.E. de 4,8 e 5,7 nos 3 cm superficiais desta coluna sedimentar. O primeiro registo de enriquecimento em Cu ocorre no Sapal do Faralhão (FAR4) a meio da década de 30, acentuando-se a partir da primeira metade da década de 70. Somente nas décadas de 50 e 70 é que este metal surge em concentrações acima dos valores de fundo

geoquímico no Sapal da Malha da Costa (MC3) e da Carrasqueira (CAR2), respectivamente; de um modo geral verifica-se em ambas as colunas sedimentares uma diminuição do fluxo de Cu para os sedimentos ao longo da década de 70, sucedendo-he um novo incremento do conteúdo deste metal que se manteve até 2003. O enriquecimento em Pb inicia-se no Sapal do Faralhão, na década de 20 do século XX, enquanto no Sapal da Malha da Costa os sedimentos enriquecidos neste metal só se depositaram posteriormente à década de 70 do mesmo século. No Sapal da Carrasqueira, embora não se verifique enriquecimento neste metal, os F.E. dos sedimentos superficiais, depositados posteriormente à década de 80 do século em questão, destacam-se daqueles que caracterizam os sedimentos subjacentes.

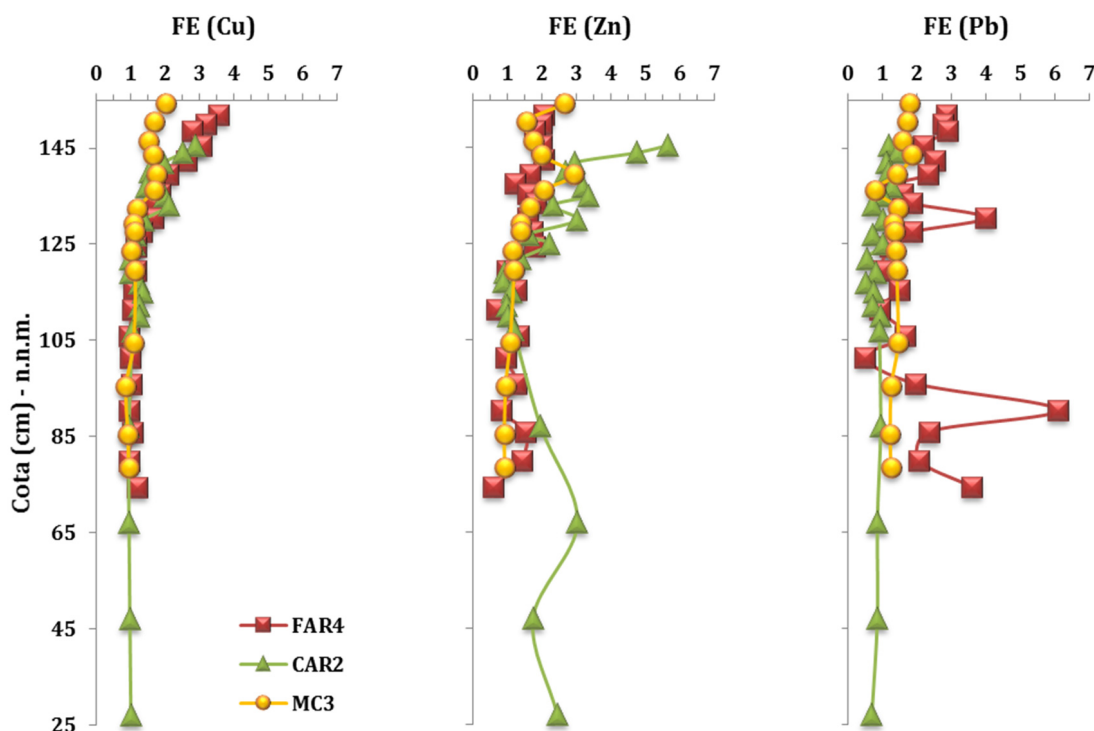


Figura IV. 48 – Distribuição vertical dos Factores de Enriquecimento (F.E.) do cobre (Cu), zinco (Zn) e chumbo (Pb) ao longo das colunas sedimentares das principais áreas intermareais do estuário inferior do Sado – Sapal do Faralhão (FAR4), Sapal da Carrasqueira (CAR2) e Sapal da Malha da Costa (MC3).

Na ausência de valores de fundo geoquímico, é comum recorrer-se a valores de referência como o *Average Shale*, a crosta continental e a crosta continental superior (ver Tabela IV. 2); uma vez que os teores médios de Cr, Ni, Cu, Zn e Pb, assim como do elemento normalizador (no presente caso o Al), diferem da concentração média dos valores de fundo geoquímico (ou da secção com menor conteúdo nestes metais) estabelecido com recurso à coluna sedimentar ALC-S (Sapal de Alcácer do Sal) (Figura IV. 49), verificar-se-iam discrepâncias nos respectivos F.E.. Embora o uso da crosta continental superior no estabelecimento dos F.E. dos sedimentos da coluna sedimentar ALC-S conduzisse somente a uma ligeira subestimação do F.E. do Cr e Ni, os F.E. do Cu, Zn e Pb seriam ~3, 6 e 4 vezes superiores,

respectivamente. Por sua vez, se o material geológico de referência aplicado no cálculo do F.E. destes sedimentos fosse a crusta continental ou o *Average Shale*, para todos os metais referidos, excepto o Ni, os F.E. obtidos encontrar-se-iam sobrestimados pela seguinte ordem $Cr < Pb < Cu < Zn$ entre 1,2 a 6,5 vezes e 1,2 a 4,5 vezes, respectivamente.

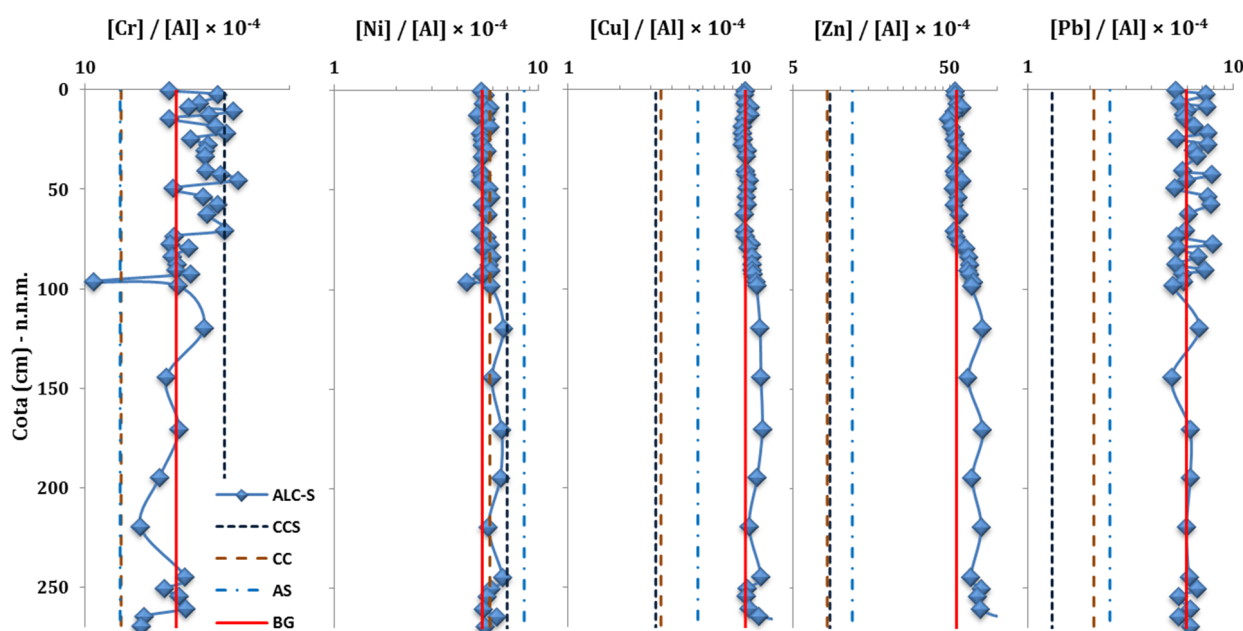


Figura IV. 49 – Variação vertical das concentrações Al-normalizadas de crómio (Cr), níquel (Ni), cobre (Cu), zinco (Zn) e chumbo (Pb) ao longo da coluna sedimentar ALC-S, representativa da sedimentação no Sapal de Alcácer do Sal; as linhas verticais representam os teores Al-normalizados do valor de fundo geoquímico (ou da secção que exhibe as concentrações mais baixas) do estuário superior (BG) e de materiais geológicos de referência – crusta continental superior (CCS), crusta continental (CC) e *Average Shale* (AS).

É de salientar que, se os Factores de Enriquecimento dos sedimentos que constituem as três colunas sedimentares do estuário inferior fossem avaliados com recurso aos valores de referência anteriormente mencionados, verificar-se-iam as seguintes situações (Figura IV. 50):

- A substituição do valor de fundo geoquímico que caracteriza o estuário inferior pelo *Average Shale* originaria uma subestimação dos F.E. do Cu e do Zn dos sedimentos analisados; mas, relativamente ao Pb os F.E. seriam semelhantes.
- Para os três metais, os F.E. determinados comparativamente à crusta continental (CC) corresponderiam a valores, entre 1,2 a 1,3 vezes, superiores aos obtidos com base no valor de fundo geoquímico do estuário inferior.
- Ocorreria a sobrestimação do F.E. de todos os metais vestigiais analisado aquando da aplicação das concentrações de referência para a crusta continental superior (CCS); porém, essa sobrestimação seria mais significativa para o Pb (~2 vezes).

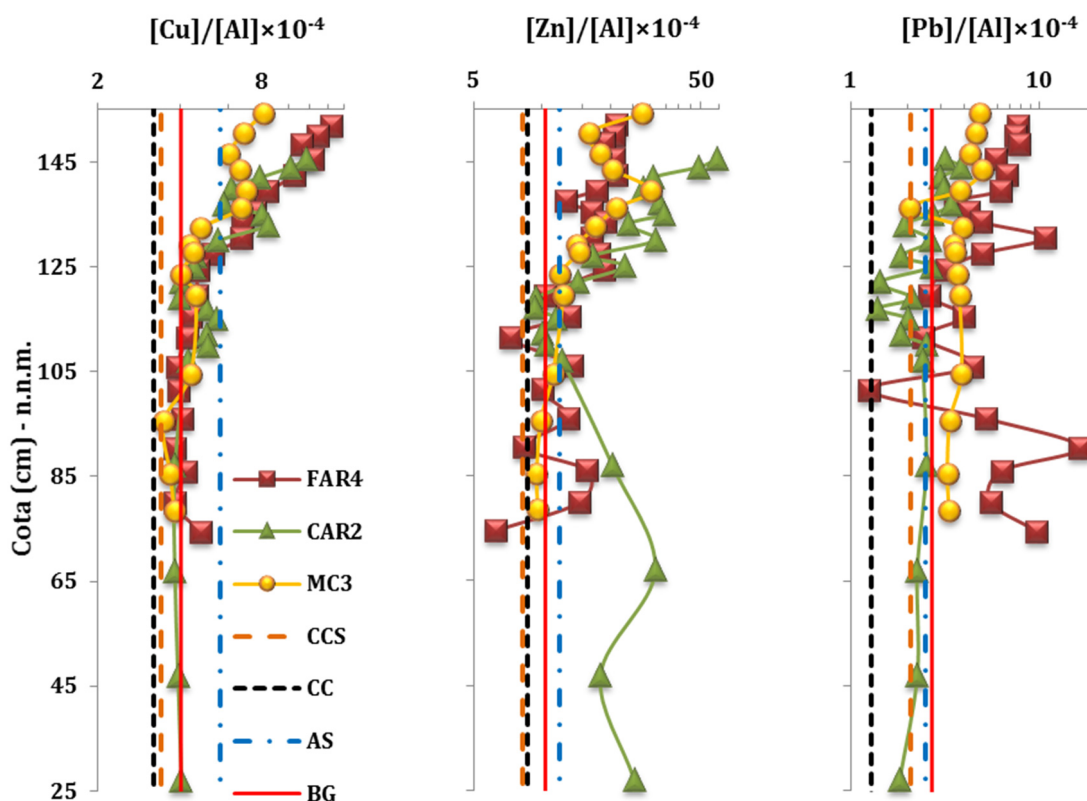


Figura IV. 50 – Variação vertical das concentrações Al-normalizadas de cobre (Cu), zinco (Zn) e chumbo (Pb) ao longo das colunas sedimentares FAR4 (Sapal do Faralhão), CAR2 (Sapal da Carrasqueira) e MC3 (Sapal da Malha da Costa); as linhas verticais representam os teores Al-normalizados do valor de fundo geoquímico do estuário inferior (BG) e de materiais geológicos de referência – crosta continental superior (CCS), crosta continental (CC) e *Average Shale* (AS).

IV.5.B. Avaliação de acordo com o Índice de Geo-Acumulação (Igeo)

Os valores do índice de geo-acumulação (Igeo) das amostras de sedimento que constituem a coluna ALC-S (Sapal de Alcácer do Sal) foram calculados com base nos valores de fundo geoquímico estimados para o estuário superior. De um modo geral, ao longo desta coluna sedimentar o Igeo dos cinco metais analisados (Cr, Ni, Cu, Zn e Pb) é indicativo de sedimentos não contaminados (Figura IV. 51 e Tabela IV. 21); exceptuam-se a amostra basal (269 – 270 cm), que apresenta valores de classe 1 – não contaminada a moderadamente contaminada, para o Cu e de classe 3 – moderadamente a fortemente contaminada, para o Zn, a amostra 264 – 265 cm cujo valor de Igeo para o Zn a classifica como não contaminada a moderadamente contaminada (Classe 1), e 4 amostras que exibem um Igeo de 0,1 (Classe 1) relativamente ao seu conteúdo em Pb entre 42 e 78 cm de profundidade.

Os sedimentos do estuário inferior do Sado apresentam valores de Igeo que variam desde a classe 0 até à classe 3 (Figura IV. 52 e Tabela IV. 25 a 27), ou seja desde sedimentos não contaminados até moderadamente a fortemente contaminados. Os sedimentos que constituem o registo sedimentar MC3 (Sapal da Malha da Costa) de um modo geral não apresentam contaminação em Cu, Zn e Pb (Classe 0);

excepto a amostra superficial em termos de Cu ($I_{geo} = 0,1$) e 3 amostras nos 16 cm superficiais relativamente ao Zn ($I_{geo} = 0,1 - 0,7$) que se inserem na Classe 1 (sedimento não contaminado a moderadamente contaminado). Os sedimentos que se acumularam no Sapal da Carrasqueira e que constituem CAR2 não exibem contaminação em Pb (Classe 0) com base no I_{geo} , e relativamente ao Cu somente nos 14 cm superficiais é que surgem 5 amostras correspondentes à Classe 1 (sedimento não contaminado a moderadamente contaminado). Relativamente ao Zn, os sedimentos que caracterizam a coluna sedimentar CAR2, de acordo com o valor de I_{geo} , inserem-se nas classes 0 a 2; ou seja estes sedimentos alternam entre um estado de não contaminação a contaminação moderada, mas cerca de metade das amostras analisadas ($n = 11$) pertencem à Classe 1 (sedimentos não contaminados a moderadamente contaminados). A coluna FAR4, representativa do Sapal do Faralhão, entre a base e a cota de 128 cm é composta por sedimentos não contaminados em Cu (Classe 0); porém acima desta cota os sedimentos passam a pertencer às classes 1 (sedimentos não contaminados a moderadamente contaminados) e 2 (sedimentos moderadamente contaminados), sendo que esta última classe só é alcançada nos 4 cm superficiais de sedimento que exibem um I_{geo} de 1,1 – 1,2. Os teores de Zn nos sedimentos que se depositaram entre a base e os 120 cm (n.m.m.) não se encontram contaminados neste metal, mas acima desta cota a maioria das amostras analisadas apresentam teores de Zn que poderão eventualmente ser responsáveis por contaminação moderada (Classe 1) de acordo com este índice. Somente 5 amostras, dispersas ao longo de FAR4 é que não exibem contaminação em Pb (Classe 0), existindo o predomínio de amostras de classe 1 (sedimento não contaminado a moderadamente contaminado); porém, duas amostras alcançam a classe 2 (sedimento moderadamente contaminado) e uma amostra a classe 3 (sedimento moderadamente a fortemente contaminado).

Se no cálculo deste índice tivesse sido aplicado o valor do limiar superior do intervalo de concentrações que definem o *background* geoquímico no estuário inferior (Tabela IV. 28 a 30) verificar-se-ia que: (1) a coluna sedimentar MC3 (Sapal da Malha da Costa) seria composta na sua totalidade por sedimentos não contaminados (Classe 1); (2) na coluna sedimentar CAR2 (Sapal da Carrasqueira) o sedimento não apresentaria contaminação em Pb (Classe 0), somente ao longo dos 14 cm superficiais, e em 3 amostras, é que se alcançariam valores de I_{geo} correspondentes a sedimentos não contaminados a moderadamente contaminados em Cu (Classe 1), e em termos de Zn a classificação dos sedimentos oscilaria entre classe 0 (sedimento não contaminado) e classe 1 (sedimento não contaminado a moderadamente contaminado); e (3) na coluna sedimentar FAR4 (Sapal do Faralhão) os sedimentos não exibiriam contaminação em Zn ($I_{geo} \leq -0,2$, Classe 0), e também não apresentariam contaminação em Cu até aos 134 cm (n.m.m.) e subjacentemente os sedimentos passariam a inserir-se na classe 1 (sedimento não contaminado a moderadamente contaminado), mas em termos de Pb a classificação dos sedimentos oscilaria entre classe 0 e 2.

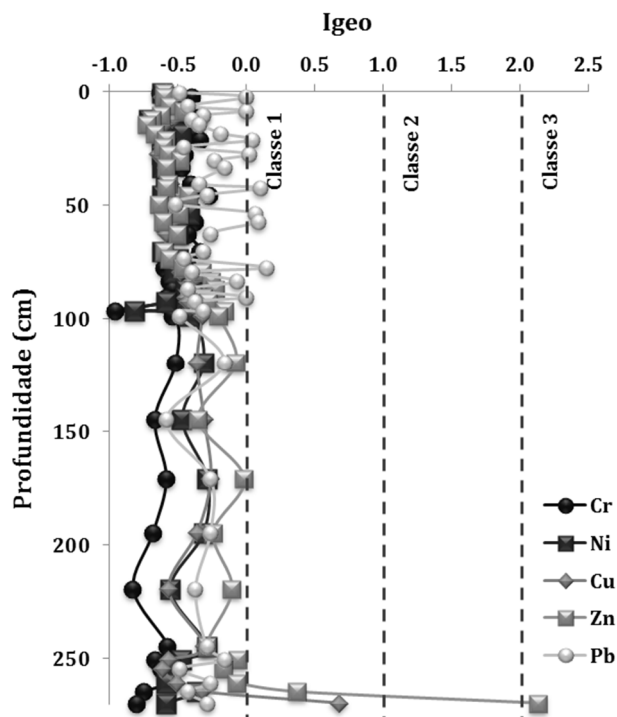


Figura IV. 51 – Variação vertical do Índice de Geoacumulação (Igeo) ao longo da coluna sedimentar ALC-S, representativa do Sapal de Alcácer do Sal (estuário superior).

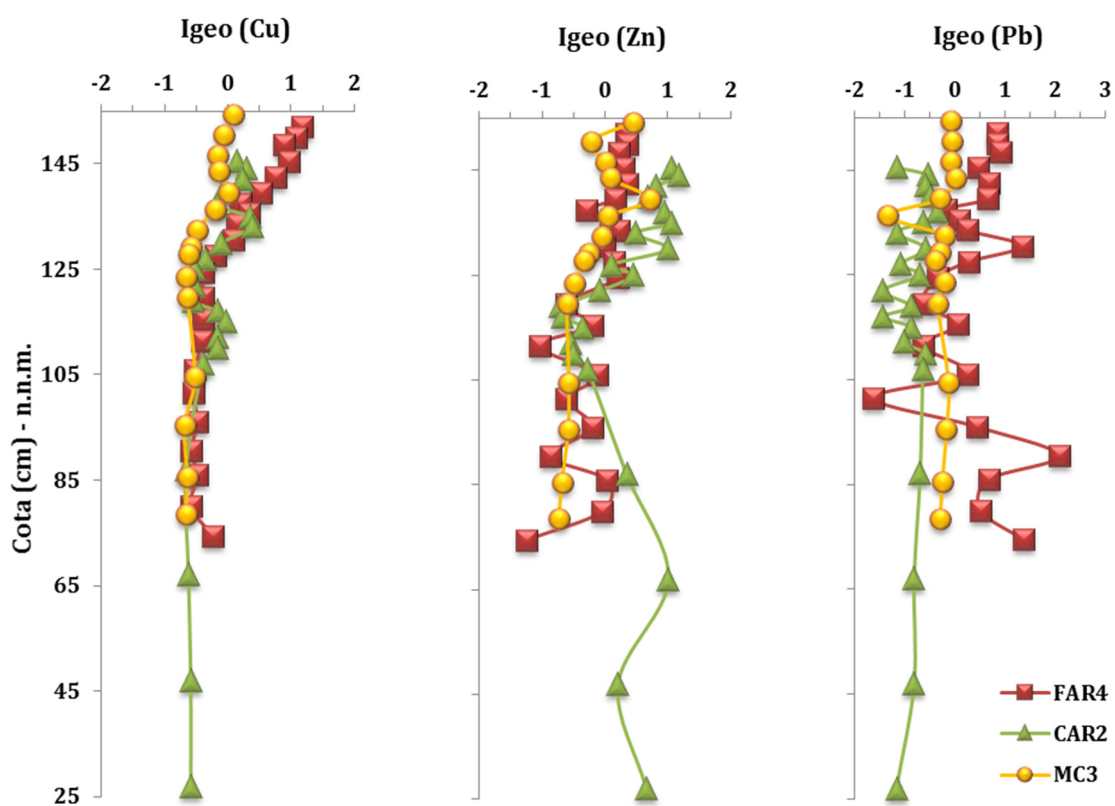


Figura IV. 52 – Variação vertical do Índice de Geoacumulação (Igeo) ao longo das colunas sedimentares representativas do Sapal da Costa (MC3), do Sapal da Carrasqueira (CAR2) e do Sapal da Malha da Costa (MC3) (estuário inferior).

IV.5.C. Avaliação de acordo com o Índice de Carga Contaminante (PLI¹⁰)

Na coluna sedimentar que caracteriza o Sapal de Alcácer do Sal (ALC-S) o PLI, determinado com base em 5 metais e recorrendo à respectiva mediana dos valores de fundo geoquímico, varia entre 1,0 e 1,8 (Figura IV. 53 e Tabela IV. 21); porém os valores mantêm-se essencialmente no intervalo 1,0 a 1,2, indicando que de um modo geral os metais surgem em concentrações similares ou ligeiramente superiores às do valor de fundo geoquímico. O PLI de 1,8 ocorre apenas na amostra correspondente à profundidade média de 269,5 cm, e tal valor deve-se ao facto de o Zn ocorrer no sedimento numa proporção 6,6 vezes superior ao valor de fundo geoquímico.

De um modo geral, verifica-se que os valores de PLI das colunas sedimentares provenientes do estuário inferior (MC3, CAR2, FAR4), calculado relativamente à presença de três metais no sedimento e no valor da mediana do *background* geoquímico, tendem a aumentar em direcção à superfície (Figura IV. 54 e Tabela IV. 25 a 27). Com base neste índice, de um modo geral, os sedimentos que se depositaram ao longo de MC3 encontram-se contaminados ($PLI_{máx} = 1,7$). Na coluna sedimentar CAR2 (Sapal da Carrasqueira), os valores deste índice variam entre 0,9 e 1,9, mas apenas quatro amostras não apresentam contaminação ($PLI = 0,9 - 1,9$) e de grosso modo definem uma camada de 10 cm depositada entre os 112,5 e os 122,5 cm (n.m.m.); subjacentemente verifica-se um incremento do PLI em direcção à superfície, verificando-se o valor máximo de 1,9 à cota média de 144 cm. Na coluna sedimentar FAR4 (Sapal do Faralhão) somente três amostras não contíguas é que não apresentam contaminação ($PLI = 0,8 - 1,0$), os valores mais elevados de PLI ocorrem nos 11 cm superficiais e o valor máximo de 2,6 ocorre à superfície.

Se o estabelecimento do PLI dos sedimentos das colunas sedimentares do estuário inferior fosse efectuado com recurso ao valor limiar do *background* geoquímico (Tabela IV. 28 a 30) verificar-se-ia que: (1) somente três amostras da coluna sedimentar MC3 (Sapal da Malha da Costa) é que apresentavam valores indicativos de contaminação, embora com PLI de 1,1 e 1,2; (2) de um modo geral ocorreria contaminação dos sedimentos correspondentes aos 17 cm superficiais de CAR2; e (3) em FAR4 existiria uma contaminação persistente dos sedimentos acumulados acima dos 127 cm (n.m.m.), acompanhada de um aumento geral dos valores de PLI até à superfície onde se alcançaria o valor máximo de 1,9.

¹⁰ Do inglês *Pollution Load Index*.

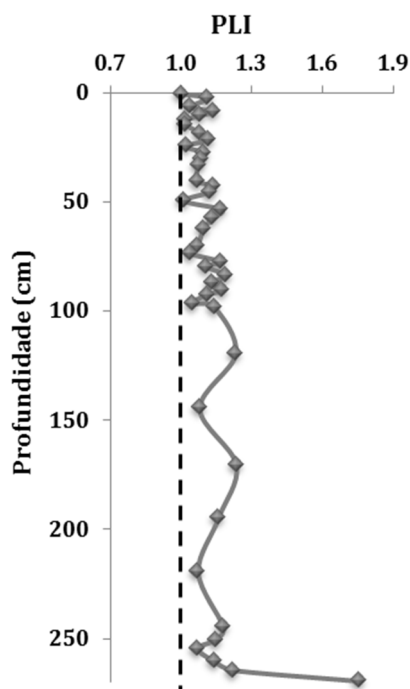


Figura IV. 53 – Variação vertical do Índice de Carga Poluente (PLI) ao longo da coluna sedimentar ALC-S, representativa do Sapal de Alcácer do Sal (estuário superior).

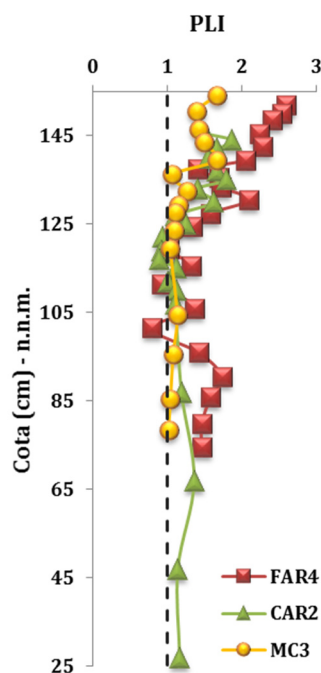


Figura IV. 54 – Variação vertical do Índice de Carga Poluente (PLI) ao longo das colunas sedimentares representativas do Sapal da Costa (MC3), do Sapal da Carrasqueira (CAR2) e do Sapal da Malha da Costa (MC3) (estuário inferior).

IV.5.D. Avaliação de acordo com a Legislação Portuguesa para material dragado (DC-DR 141, 1995/21)

Se houvesse intenção de dragar o local onde foi efectuada a sondagem ALC-S, o sedimento seria classificado, somente com base nas concentrações de Cr, Ni, Cu, Zn e Pb, como material dragado ligeiramente contaminado (Classe 3), exceto na sua base onde a amostra correspondente à profundidade 269 - 270 cm é classificada como material dragado contaminado (Classe 4) devido ao elevado teor de Zn (3200 mg kg^{-1}) (Tabela IV. 31). O Ni e o Cu ocorrem numa gama de concentrações que se insere na classe 2 (material dragado com contaminação vestigiária); relativamente ao Pb, somente 9 amostras é que não se incluem nesta classe E, embora apresentem teores que as classificam como material dragado limpo, estes encontram-se muito próximos do limite superior da classe 1. Relativamente ao teor de Cr, esta coluna sedimentar é considerada como material dragado ligeiramente contaminado (Classe 3); somente aos 96,5 cm de profundidade o teor deste metal se encontra ligeiramente abaixo do limiar inferior desta classe de material dragado. Os teores de Zn decrescem da base da sondagem até à superfície; como já foi mencionado a amostra basal insere-se na classe 4 (material dragado contaminado), o sedimento acumulado suprajacentemente até uma profundidade de 83 cm insere-se maioritariamente na classe 3 (material dragado ligeiramente contaminado), e acima

desta profundidade o sedimento apresenta teores de Zn abrangidos pela classe 2 (material dragado com contaminação vestigiária).

Tendo em conta o teor de cada um destes cinco metais em cada amostra, e a respectiva classe de material dragado em que se inserem individualmente, determinou-se o índice PIN para avaliação do grau de contaminação do sedimento. Os valores deste índice variam de 58,8 a 600,4 (Figura IV. 55 e Tabela IV. 31); e com base nos limites definidos na tabela IV. 7 os sedimentos que compõe esta coluna sedimentar representam desde material dragado com contaminação vestigiária (Classe 2) até material dragado contaminado (Classe 4). Desde a superfície até à profundidade de 80 cm a coluna sedimentar é constituída essencialmente por sedimento classificado como material dragado com contaminação vestigiária (Classe 2) e subjacentemente até à profundidade de 261 cm existe o predomínio de sedimentos considerados como material dragado ligeiramente contaminado (Classe 3); destaca-se a amostra basal que com um PIN de 600,4 insere-se na Classe 4 – material dragado contaminado.

Os sedimentos que constituem as três colunas sedimentares recolhidas no estuário inferior do Sado, na eventualidade de serem dragados, são classificados de acordo com os teores em Cu, Zn e Pb como material dragado limpo (Classe 1) ou com contaminação vestigiária (Classe 2) (Tabela IV. 32 a 34). De um modo geral, nas três colunas sedimentares o Cu e o Zn surgem em concentrações características de classe 2 (material dragado com contaminação vestigiária); excepção para um total de 6 amostras cujo teor em Zn as classifica como material dragado limpo (Classe 1). Os teores em Pb encontrados nos sedimentos de MC3 ($Pb_{\max} = 41 \text{ mg kg}^{-1}$) e CAR2 ($Pb_{\max} = 32 \text{ mg kg}^{-1}$) não excedem os 50 mg kg^{-1} , ou seja relativamente a este metal estamos perante material dragado limpo (Classe 1); porém, o que se observa em FAR4 é que somente os sedimentos que se depositaram entre os 101 e 138 cm (n.m.m.) é que se inserem na classe 1 (material dragado limpo) (excepção para a amostra à cota média de 130,5 cm), apresentando as restantes amostras teores correspondentes à classe 2 (material dragado com contaminação vestigiária) e 3 (material dragado ligeiramente contaminado).

Recorrendo ao índice PIN, estabelecido somente para estes 3 metais, a coluna sedimentar FAR4 (Sapal do Faralhão) é aquela que ostenta maior conteúdo em metais, apresentando a maioria dos sedimentos que a constitui contaminação vestigiária (Classe 2) (Figura IV. 56 e Tabela IV. 32). Apesar de valores de PIN superiores a 3 (Classe 2 – material dragado com contaminação vestigiária) ocorrerem na base de CAR2 (Sapal da Carrasqueira), estes só surgem de um modo contínuo nos sedimentos acumulados nos 17 cm superficiais da coluna sedimentar; isto é, acima dos 129,5 cm (n.m.m.) (Figura IV. 56 e Tabela IV. 33). Os sedimentos de MC3 (Sapal da Malha da Costa) que se depositaram desde a base até aos 137 cm de altitude (n.m.m.) correspondem à Classe 1, sendo então material dragado limpo ($PIN = 2,4 - 2,9$); porém a coluna sedimentar suprajacente é classificada como material dragado com contaminação vestigiária (Classe 2) (Figura IV. 56 e Tabela IV. 34).

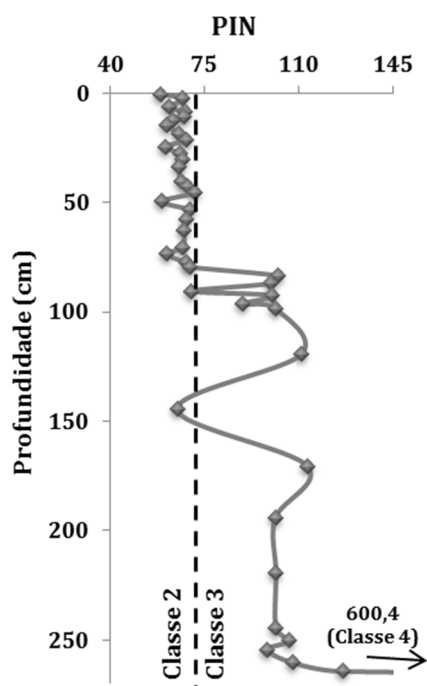


Figura IV. 55 – Variação vertical do Índice do Grau de Contaminação de Material Dragado (PIN) ao longo da coluna sedimentar ALC-S, representativa do Sapal de Alcácer do Sal (estuário superior).

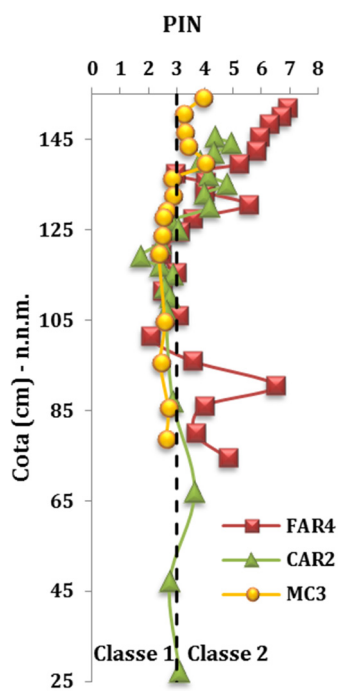


Figura IV. 56 – Variação vertical do Índice do Grau de Contaminação de Material Dragado (PIN) ao longo das colunas sedimentares representativas do Sapal da Costa (MC3), do Sapal da Carrasqueira (CAR2) e do Sapal da Malha da Costa (MC3) (estuário inferior).

Tabela IV. 21 – Valor dos Factores de Enriquecimento (F.E.), dos Índices de Geoacumulação (Igeo), do Índice de Carga Poluente (PLI) e do Índice do Grau de Contaminação de Material Dragado (PIN) para avaliação do grau de contaminação dos sedimentos da coluna sedimentar ALC-S, representativa do Sapal de Alcácer do Sal (estuário superior).

PROF. MÉDIA (cm)	F.E. (AL-NORMALIZADOS)					F.E. (FE-NORMALIZADOS)					IGEO					PLI	PIN
	Cr	Ni	Cu	Zn	Pb	Cr	Ni	Cu	Zn	Pb	Cr	Ni	Cu	Zn	Pb		
0,5	1,0	1,0	1,0	1,0	0,9	1,0	1,0	1,0	1,0	0,9	-0,6	-0,6	-0,6	-0,6	-0,5	1,0	58,8
2,5	1,2	1,0	1,0	1,0	1,3	1,1	1,1	1,0	1,0	1,2	-0,4	-0,6	-0,6	-0,6	0,0	1,1	67,0
6,5	1,1	1,0	1,0	1,0	0,9	1,0	1,0	1,0	1,0	0,9	-0,5	-0,6	-0,6	-0,6	-0,4	1,0	61,8
8,5	1,0	1,1	1,1	1,1	1,3	1,0	1,1	1,0	1,1	1,2	-0,6	-0,5	-0,5	-0,5	0,0	1,1	67,5
10,5	1,2	1,1	1,0	1,0	1,0	1,2	1,1	1,0	1,0	1,0	-0,3	-0,5	-0,6	-0,6	-0,3	1,1	67,3
12,5	1,1	1,0	1,1	1,0	1,0	1,1	1,0	1,0	0,9	0,9	-0,5	-0,7	-0,5	-0,7	-0,4	1,0	63,2
14,5	1,0	1,0	1,0	0,9	1,0	0,9	1,0	1,0	0,9	0,9	-0,6	-0,5	-0,6	-0,7	-0,3	1,0	60,9
18,5	1,1	1,1	1,0	0,9	1,1	1,1	1,1	0,9	0,9	1,0	-0,4	-0,5	-0,6	-0,7	-0,2	1,1	65,7
21,5	1,2	1,0	1,0	1,0	1,3	1,1	1,0	0,9	1,0	1,2	-0,3	-0,6	-0,6	-0,6	0,0	1,1	68,0
24,5	1,0	1,0	1,0	1,0	0,9	1,1	1,1	1,0	1,0	0,9	-0,5	-0,6	-0,6	-0,6	-0,5	1,0	60,4
27,5	1,1	1,0	1,0	1,0	1,3	1,1	1,0	0,9	1,0	1,2	-0,5	-0,6	-0,6	-0,6	0,0	1,1	66,0
30,5	1,1	1,1	1,0	1,1	1,1	1,0	1,0	1,0	1,1	1,0	-0,5	-0,6	-0,6	-0,5	-0,2	1,1	66,7
33,5	1,1	1,0	1,0	1,0	1,1	1,0	1,0	1,0	1,0	1,1	-0,5	-0,6	-0,6	-0,6	-0,2	1,1	65,3
40,5	1,1	1,0	1,0	1,0	1,0	1,1	1,0	1,0	1,0	1,0	-0,4	-0,6	-0,6	-0,6	-0,3	1,1	66,4
42,5	1,2	1,0	1,0	1,0	1,3	1,1	1,0	1,0	1,0	1,3	-0,4	-0,6	-0,6	-0,6	0,1	1,1	68,4
45,5	1,2	1,0	1,0	1,1	1,0	1,2	1,0	1,1	1,1	1,0	-0,3	-0,6	-0,5	-0,4	-0,3	1,1	71,6
49,5	1,0	1,1	1,0	1,0	0,9	1,1	1,2	1,1	1,1	0,9	-0,6	-0,5	-0,6	-0,6	-0,5	1,0	59,2
53,5	1,1	1,1	1,0	1,0	1,3	1,1	1,2	1,1	1,1	1,3	-0,4	-0,4	-0,5	-0,5	0,1	1,2	69,5
57,5	1,2	1,0	1,0	1,0	1,3	1,1	1,0	1,0	0,9	1,2	-0,4	-0,6	-0,5	-0,6	0,1	1,1	68,0
62,5	1,1	1,1	1,0	1,0	1,0	1,1	1,1	1,0	1,0	1,0	-0,4	-0,5	-0,6	-0,5	-0,3	1,1	67,4
70,5	1,2	1,0	1,0	1,0	1,0	1,2	1,0	1,0	1,0	1,0	-0,3	-0,6	-0,6	-0,6	-0,3	1,1	67,0
73,5	1,0	1,1	1,0	1,0	0,9	1,0	1,1	1,0	1,0	0,9	-0,6	-0,5	-0,6	-0,6	-0,5	1,0	60,8
77,5	1,0	1,1	1,1	1,1	1,4	0,9	1,1	1,1	1,0	1,3	-0,6	-0,4	-0,4	-0,5	0,1	1,2	68,1
79,5	1,0	1,0	1,0	1,1	0,9	1,1	1,2	1,2	1,3	1,0	-0,5	-0,5	-0,5	-0,3	-0,4	1,1	69,4
83,5	1,0	1,1	1,1	1,2	1,2	1,1	1,3	1,3	1,4	1,3	-0,6	-0,4	-0,4	-0,3	-0,1	1,2	102,3
87,5	1,0	1,1	1,1	1,2	0,9	1,1	1,2	1,2	1,3	0,9	-0,5	-0,4	-0,4	-0,2	-0,4	1,1	99,7
90,5	1,0	1,1	1,1	1,2	1,2	1,0	1,2	1,1	1,2	1,3	-0,6	-0,4	-0,4	-0,3	0,0	1,2	70,0
92,5	1,1	1,0	1,1	1,2	1,0	1,1	1,1	1,2	1,3	1,0	-0,5	-0,6	-0,4	-0,3	-0,4	1,1	100,0
96,5	0,8	0,8	1,1	1,3	1,0	0,8	1,0	1,3	1,5	1,1	-1,0	-0,8	-0,3	-0,2	-0,3	1,0	89,0
98,5	1,0	1,1	1,2	1,3	0,9	1,1	1,3	1,3	1,4	1,0	-0,5	-0,4	-0,3	-0,2	-0,5	1,1	101,3
119,5	1,1	1,3	1,2	1,5	1,2	1,1	1,4	1,3	1,5	1,2	-0,5	-0,3	-0,4	-0,1	-0,2	1,2	110,9
144,5	1,0	1,1	1,2	1,2	0,8	0,9	1,1	1,2	1,1	0,8	-0,7	-0,5	-0,3	-0,4	-0,6	1,1	64,8
170,5	1,0	1,2	1,2	1,5	1,0	1,0	1,3	1,3	1,5	1,0	-0,6	-0,3	-0,3	0,0	-0,3	1,2	113,2
194,5	0,9	1,2	1,2	1,3	1,0	1,0	1,4	1,3	1,4	1,1	-0,7	-0,3	-0,4	-0,2	-0,3	1,2	101,2
219,5	0,9	1,1	1,0	1,4	1,0	0,8	1,1	1,0	1,4	1,0	-0,8	-0,6	-0,6	-0,1	-0,4	1,1	101,6
244,5	1,0	1,3	1,2	1,2	1,0	1,0	1,3	1,2	1,2	1,0	-0,6	-0,3	-0,3	-0,3	-0,3	1,2	101,6
250,5	1,0	1,1	1,0	1,4	1,1	1,0	1,2	1,1	1,5	1,2	-0,7	-0,5	-0,6	-0,1	-0,2	1,1	106,6
254,5	1,0	1,1	1,0	1,4	0,9	1,0	1,1	1,0	1,4	0,9	-0,6	-0,6	-0,6	-0,2	-0,5	1,1	98,4
260,5	1,0	1,0	1,0	1,4	1,0	1,0	1,0	1,1	1,4	1,0	-0,6	-0,6	-0,5	-0,1	-0,3	1,1	107,8
264,5	0,9	1,2	1,2	1,9	0,9	0,9	1,3	1,3	2,1	1,0	-0,7	-0,4	-0,3	0,4	-0,4	1,2	126,5
269,5	0,9	1,0	2,4	6,7	1,0	0,8	1,0	2,4	6,5	1,0	-0,8	-0,6	0,7	2,1	-0,3	1,8	600,4

Tabela IV. 22 – Factores de enriquecimento (F.E.) dos sedimentos que constituem a coluna sedimentar FAR4, representativa do Sapal do Faralhão (estuário inferior).

Amostra	Prof. média (cm)	Cota (n.m.m.) (cm)	Factor de Enriquecimento (FE)		
			Cu	Zn	Pb
0 - 1	1,00	152,00	3,6	2,0	2,8
2 - 4	3,00	150,00	3,2	2,0	2,8
4 - 5,5	4,75	148,25	2,8	1,8	2,9
7 - 8	7,50	145,50	3,1	2,0	2,2
10 - 11	10,50	142,50	2,6	2,1	2,5
13 - 14	13,50	139,50	2,1	1,7	2,3
15 - 16	15,50	137,50	1,7	1,2	1,3
17 - 18	17,50	135,50	1,9	1,6	1,6
19 - 20	19,50	133,50	1,7	1,8	1,8
22 - 23	22,50	130,50	1,7	1,6	4,0
25 - 26	25,50	127,50	1,3	1,7	1,8
28 - 29	28,50	124,50	1,2	1,8	1,2
33 - 34	33,50	119,50	1,1	1,0	1,0
37 - 38	37,50	115,50	1,1	1,3	1,5
41 - 42	41,50	111,50	1,0	0,7	0,9
46 - 48	47,00	106,00	1,0	1,3	1,6
51 - 52	51,50	101,50	1,0	1,0	0,5
56 - 58	57,00	96,00	1,0	1,3	1,9
62 - 63	62,50	90,50	1,0	0,8	6,1
66 - 68	67,00	86,00	1,0	1,5	2,3
72 - 74	73,00	80,00	0,9	1,4	2,0
78 - 79	78,50	74,50	1,2	0,6	3,6
Mínimo			0,9	0,6	0,5
Máximo			3,6	2,1	6,1

Tabela IV. 23 – Factores de enriquecimento (F.E.) dos sedimentos que constituem a coluna sedimentar CAR2, representativa do Sapal da Carrasqueira (estuário inferior).

Amostra	Prof. média (cm)	Cota (n.m.m.) (cm)	Factor de Enriquecimento (FE)		
			Cu	Zn	Pb
0 - 2	1,00	145,50	2,9	5,7	1,2
2 - 3	2,50	144,00	2,5	4,7	1,4
4 - 5	4,50	142,00	1,9	3,0	1,1
6 - 7	6,50	140,00	1,5	2,7	1,2
9 - 10	9,50	137,00	1,4	3,2	1,3
11 - 12	11,50	135,00	2,0	3,3	1,0
13 - 14	13,50	133,00	2,1	2,3	0,7
16 - 17	16,50	130,00	1,4	3,0	1,0
19 - 20	19,50	127,00	1,1	1,6	0,7
21 - 22	21,50	125,00	1,1	2,2	1,0
24 - 25	24,50	122,00	1,0	1,4	0,5
27 - 28	27,50	119,00	1,0	0,9	0,8
29 - 30	29,50	117,00	1,2	0,9	0,5
31 - 32	31,50	115,00	1,3	1,1	0,8
34 - 35	34,50	112,00	1,2	1,0	0,7
36 - 37	36,50	110,00	1,3	1,0	0,9
39 - 40	39,50	107,00	1,1	1,2	0,9
59 - 60	59,50	87,00	1,0	2,0	0,9
79 - 80	79,50	67,00	1,0	3,0	0,8
99 - 100	99,50	47,00	1,0	1,7	0,8
119 - 120	119,50	27,00	1,0	2,5	0,7
Mínimo			1,0	0,9	0,5
Máximo			2,9	5,7	1,4

Tabela IV. 24 – Factores de enriquecimento (F.E.) dos sedimentos que constituem a coluna sedimentar MC3, representativa do Sapal da Malha da Costa (estuário inferior).

Amostra	Prof. média (cm)	Cota (n.m.m.) (cm)	Factor de Enriquecimento (FE)		
			Cu	Zn	Pb
0 - 1,5	0,75	154,25	2,0	2,7	1,8
4 - 5	4,50	150,50	1,7	1,6	1,7
8 - 9	8,50	146,50	1,5	1,8	1,6
11 - 12	11,50	143,50	1,6	2,0	1,8
15 - 16	15,50	139,50	1,7	2,9	1,4
18 - 19,5	18,75	136,25	1,7	2,0	0,8
22 - 23	22,50	132,50	1,2	1,7	1,4
25 - 26,5	25,75	129,25	1,1	1,4	1,3
26,5 - 28	27,25	127,75	1,1	1,4	1,3
31 - 32	31,50	123,50	1,0	1,2	1,4
35 - 36	35,50	119,50	1,1	1,2	1,4
50 - 51	50,50	104,50	1,1	1,1	1,4
59 - 60	59,50	95,50	0,9	1,0	1,2
69 - 70	69,50	85,50	0,9	0,9	1,2
76 - 77	76,50	78,50	0,9	0,9	1,2
Mínimo			0,9	0,9	0,8
Máximo			2,0	2,9	1,8

Tabela IV. 25 – Valores do Índice de Geoacumulação (Igeo) e do Índice de Carga Poluente (PLI) ao longo da coluna sedimentar FAR4, representativa do Sapal do Faralhão (estuário inferior) (valor de fundo geoquímico – mediana).

Amostra	Prof. média (cm)	Cota (n.m.m.) (cm)	Índice de Geoacumulação (Igeo)			PLI
			Cu	Zn	Pb	
0 - 1	1,00	152,00	1,2	0,3	0,8	2,6
2 - 4	3,00	150,00	1,1	0,3	0,8	2,5
4 - 5,5	4,75	148,25	0,9	0,2	0,9	2,4
7 - 8	7,50	145,50	1,0	0,3	0,5	2,2
10 - 11	10,50	142,50	0,8	0,4	0,7	2,3
13 - 14	13,50	139,50	0,5	0,2	0,7	2,0
15 - 16	15,50	137,50	0,2	-0,3	-0,2	1,4
17 - 18	17,50	135,50	0,3	0,1	0,1	1,7
19 - 20	19,50	133,50	0,1	0,2	0,2	1,7
22 - 23	22,50	130,50	0,1	0,0	1,3	2,1
25 - 26	25,50	127,50	-0,2	0,1	0,3	1,6
28 - 29	28,50	124,50	-0,4	0,2	-0,3	1,3
33 - 34	33,50	119,50	-0,4	-0,6	-0,6	1,0
37 - 38	37,50	115,50	-0,4	-0,2	0,1	1,3
41 - 42	41,50	111,50	-0,4	-1,0	-0,6	0,9
46 - 48	47,00	106,00	-0,5	-0,1	0,2	1,4
51 - 52	51,50	101,50	-0,5	-0,6	-1,6	0,8
56 - 58	57,00	96,00	-0,5	-0,2	0,4	1,4
62 - 63	62,50	90,50	-0,6	-0,9	2,1	1,7
66 - 68	67,00	86,00	-0,5	0,0	0,7	1,6
72 - 74	73,00	80,00	-0,6	0,0	0,5	1,5
78 - 79	78,50	74,50	-0,2	-1,2	1,4	1,5
Mínimo			-0,6	-1,2	-1,6	0,8
Máximo			1,2	0,4	2,1	2,6

Tabela IV. 26 – Valores do Índice de Geoacumulação (Igeo) e do Índice de Carga Poluente (PLI) ao longo da coluna sedimentar CAR2, representativa do Sapal da Carrasqueira (estuário inferior) (valor de fundo geoquímico – mediana).

Amostra	Prof. média (cm)	Cota (n.m.m.) (cm)	Índice de Geoacumulação (Igeo)			PLI
			Cu	Zn	Pb	
0 - 2	1,00	145,50	0,1	1,1	-1,2	1,1
2 - 3	2,50	144,00	0,3	1,2	-0,5	1,3
4 - 5	4,50	142,00	0,2	0,8	-0,6	1,2
6 - 7	6,50	140,00	-0,1	0,7	-0,5	1,1
9 - 10	9,50	137,00	-0,2	0,9	-0,3	1,2
11 - 12	11,50	135,00	0,4	1,1	-0,6	1,3
13 - 14	13,50	133,00	0,4	0,5	-1,2	1,0
16 - 17	16,50	130,00	-0,1	1,0	-0,6	1,1
19 - 20	19,50	127,00	-0,4	0,1	-1,1	0,8
21 - 22	21,50	125,00	-0,5	0,4	-0,7	0,9
24 - 25	24,50	122,00	-0,5	-0,1	-1,4	0,7
27 - 28	27,50	119,00	-0,5	-0,7	-0,9	0,6
29 - 30	29,50	117,00	-0,2	-0,7	-1,4	0,6
31 - 32	31,50	115,00	0,0	-0,3	-0,9	0,8
34 - 35	34,50	112,00	-0,2	-0,5	-1,0	0,7
36 - 37	36,50	110,00	-0,2	-0,5	-0,6	0,8
39 - 40	39,50	107,00	-0,4	-0,3	-0,6	0,8
59 - 60	59,50	87,00	-0,7	0,3	-0,7	0,8
79 - 80	79,50	67,00	-0,6	1,0	-0,8	1,0
99 - 100	99,50	47,00	-0,6	0,2	-0,8	0,8
119 - 120	119,50	27,00	-0,6	0,7	-1,2	0,8
Mínimo			-0,7	-0,7	-1,4	0,6
Máximo			0,4	1,2	-0,3	1,3

Tabela IV. 27 – Valores do Índice de Geoacumulação (Igeo) e do Índice de Carga Poluente (PLI) ao longo da coluna sedimentar MC3, representativo do Sapal da Malha da Costa (estuário inferior) (valor de fundo geoquímico – mediana).

Amostra	Prof. média (cm)	Cota (n.m.m.) (cm)	Índice de Geoacumulação (Igeo)			PLI
			Cu	Zn	Pb	
0 - 1,5	0,75	154,25	0,1	0,5	-0,1	1,2
4 - 5	4,50	150,50	-0,1	-0,2	-0,1	1,0
8 - 9	8,50	146,50	-0,2	0,0	-0,1	1,0
11 - 12	11,50	143,50	-0,1	0,1	0,0	1,1
15 - 16	15,50	139,50	0,0	0,7	-0,3	1,2
18 - 19,5	18,75	136,25	-0,2	0,0	-1,3	0,8
22 - 23	22,50	132,50	-0,5	0,0	-0,2	0,9
25 - 26,5	25,75	129,25	-0,6	-0,3	-0,3	0,8
26,5 - 28	27,25	127,75	-0,6	-0,3	-0,4	0,8
31 - 32	31,50	123,50	-0,7	-0,5	-0,2	0,8
35 - 36	35,50	119,50	-0,6	-0,6	-0,3	0,7
50 - 51	50,50	104,50	-0,5	-0,6	-0,1	0,8
59 - 60	59,50	95,50	-0,7	-0,6	-0,2	0,8
69 - 70	69,50	85,50	-0,6	-0,7	-0,3	0,7
76 - 77	76,50	78,50	-0,7	-0,7	-0,3	0,7
Mínimo			-0,7	-0,7	-1,3	0,7
Máximo			0,4	0,7	-0,0	1,2

Tabela IV. 28 – Valores do Índice de Geoacumulação (Igeo) e do Índice de Carga Poluente (PLI) ao longo da coluna sedimentar FAR4, representativa do Sapal do Faralhão (est. inf.) (v. f. geoq. – valor limiar).

Amostra	Prof. média (cm)	Cota (n.m.m.) (cm)	Índice de Geoacumulação (Igeo)			PLI
			Cu	Zn	Pb	
0 - 1	1,00	152,00	1,0	-0,2	0,2	1,9
2 - 4	3,00	150,00	0,9	-0,2	0,2	1,8
4 - 5,5	4,75	148,25	0,7	-0,3	0,3	1,7
7 - 8	7,50	145,50	0,8	-0,2	-0,2	1,6
10 - 11	10,50	142,50	0,5	-0,2	0,0	1,6
13 - 14	13,50	139,50	0,3	-0,4	0,0	1,5
15 - 16	15,50	137,50	0,0	-0,8	-0,8	1,0
17 - 18	17,50	135,50	0,1	-0,5	-0,6	1,2
19 - 20	19,50	133,50	-0,1	-0,3	-0,4	1,2
22 - 23	22,50	130,50	-0,1	-0,5	0,7	1,5
25 - 26	25,50	127,50	-0,4	-0,4	-0,4	1,1
28 - 29	28,50	124,50	-0,6	-0,3	-1,0	1,0
33 - 34	33,50	119,50	-0,6	-1,2	-1,3	0,7
37 - 38	37,50	115,50	-0,6	-0,7	-0,6	1,0
41 - 42	41,50	111,50	-0,6	-1,6	-1,3	0,7
46 - 48	47,00	106,00	-0,7	-0,7	-0,4	1,0
51 - 52	51,50	101,50	-0,8	-1,2	-2,3	0,6
56 - 57	57,00	96,00	-0,7	-0,7	-0,2	1,0
62 - 63	62,50	90,50	-0,8	-1,4	1,4	1,3
66 - 68	67,00	86,00	-0,7	-0,5	0,0	1,1
72 - 74	73,00	80,00	-0,8	-0,6	-0,2	1,1
78 - 79	78,50	74,50	-0,4	-1,8	0,7	1,1
Mínimo			-0,8	-1,8	-2,3	0,7
Máximo			1,0	-0,2	1,4	1,9

Tabela IV. 29 – Valores do Índice de Geoacumulação (Igeo) e do Índice de Carga Poluente (PLI) ao longo da coluna sedimentar CAR2, representativa do Sapal da Carrasqueira (est. inferior) (valor de fundo geoquímico – valor limiar).

Amostra	Prof. média (cm)	Cota (n.m.m.) (cm)	Índice de Geoacumulação (Igeo)			PLI
			Cu	Zn	Pb	
0 - 2	1,00	145,50	-0,1	0,5	-1,8	1,1
2 - 3	2,50	144,00	0,1	0,6	-1,2	1,3
4 - 5	4,50	142,00	0,0	0,3	-1,3	1,2
6 - 7	6,50	140,00	-0,3	0,1	-1,2	1,1
9 - 10	9,50	137,00	-0,4	0,4	-1,0	1,2
11 - 12	11,50	135,00	0,2	0,5	-1,3	1,3
13 - 14	13,50	133,00	0,2	-0,1	-1,8	1,0
16 - 17	16,50	130,00	-0,3	0,5	-1,3	1,1
19 - 20	19,50	127,00	-0,6	-0,4	-1,8	0,8
21 - 22	21,50	125,00	-0,7	-0,1	-1,4	0,9
24 - 25	24,50	122,00	-0,7	-0,6	-2,1	0,7
27 - 28	27,50	119,00	-0,8	-1,3	-1,6	0,6
29 - 30	29,50	117,00	-0,4	-1,2	-2,1	0,6
31 - 32	31,50	115,00	-0,2	-0,9	-1,6	0,8
34 - 35	34,50	112,00	-0,4	-1,1	-1,7	0,7
36 - 37	36,50	110,00	-0,4	-1,0	-1,3	0,8
39 - 40	39,50	107,00	-0,6	-0,8	-1,3	0,8
59 - 60	59,50	87,00	-0,9	-0,2	-1,4	0,8
79 - 80	79,50	67,00	-0,8	0,5	-1,5	1,0
99 - 100	99,50	47,00	-0,8	-0,3	-1,5	0,8
119 - 120	119,50	27,00	-0,8	0,1	-1,8	0,8
Mínimo			-0,9	-1,3	-2,1	0,6
Máximo			0,2	0,6	-1,0	1,3

Tabela IV. 30 – Valores do Índice de Geoacumulação (Igeo) e do Índice de Carga Poluente (PLI) ao longo da coluna sedimentar MC3, representativo do Sapal da Malha da Costa (est. inferior) (v. f. geoq. – valor limiar).

Amostra	Prof. média (cm)	Cota (n.m.m.) (cm)	Índice de Geoacumulação (Igeo)			PLI
			Cu	Zn	Pb	
0 - 1,5	0,75	154,25	-0,1	-0,1	-0,8	1,1
4 - 5	4,50	150,50	-0,3	-0,8	-0,7	0,9
8 - 9	8,50	146,50	-0,4	-0,5	-0,8	1,0
11 - 12	11,50	143,50	-0,3	-0,5	-0,7	1,0
15 - 16	15,50	139,50	-0,2	0,2	-1,0	1,1
18 - 19,5	18,75	136,25	-0,4	-0,5	-2,0	0,7
22 - 23	22,50	132,50	-0,7	-0,6	-0,9	0,9
25 - 26,5	25,75	129,25	-0,8	-0,8	-1,0	0,8
26,5 - 28	27,25	127,75	-0,8	-0,9	-1,1	0,7
31 - 32	31,50	123,50	-0,9	-1,0	-0,9	0,7
35 - 36	35,50	119,50	-0,8	-1,1	-1,0	0,7
50 - 51	50,50	104,50	-0,7	-1,1	-0,8	0,8
59 - 60	59,50	95,50	-0,9	-1,1	-0,8	0,7
69 - 70	69,50	85,50	-0,8	-1,2	-0,9	0,7
76 - 77	76,50	78,50	-0,9	-1,3	-1,0	0,7
Mínimo			-0,9	-1,3	-2,0	0,7
Máximo			-0,1	0,2	-0,7	1,1

Tabela IV. 31 – Grau de contaminação dos sedimentos da coluna sedimentar ALC-S, representativa do Sapal de Alcácer do Sal (estuário superior), de acordo com a legislação portuguesa para material dragado (DC-DR 141, 1995/21) e respectivo valor do Índice do Grau de Contaminação de Material Dragado (PIN).

Amostra	Prof. média (cm)	Cota (n.m.m.) (cm)	Cr		Ni		Cu		Zn		Pb		Grau de contaminação do material dragado	PIN	
			mg kg ⁻¹	Classe	mg kg ⁻¹	Classe	mg kg ⁻¹	Classe	mg kg ⁻¹	Classe	mg kg ⁻¹	Classe			
0 - 1	0,5	143,5	119	3	47	2	95	2	482	2	47	1	Classe 3	58,8	Classe 2
2 - 3	2,5	141,5	140	3	49	2	93	2	484	2	66	2	Classe 3	67,0	Classe 2
6 - 5	6,5	137,5	132	3	48	2	95	2	496	2	49	1	Classe 3	61,8	Classe 2
8 - 9	8,5	135,5	126	3	51	2	100	2	533	2	66	2	Classe 3	67,5	Classe 2
10 - 11	10,5	133,5	147	3	50	2	95	2	476	2	53	2	Classe 3	67,3	Classe 2
12 - 13	12,5	131,5	133	3	44	2	98	2	455	2	50	2	Classe 3	63,2	Classe 2
14 - 15	14,5	129,5	120	3	50	2	94	2	443	2	52	2	Classe 3	60,9	Classe 2
18 - 19	18,5	125,5	140	3	52	2	91	2	462	2	58	2	Classe 3	65,7	Classe 2
21 - 22	21,5	122,5	146	3	47	2	92	2	488	2	68	2	Classe 3	68,0	Classe 2
24 - 25	24,5	119,5	129	3	48	2	93	2	481	2	48	1	Classe 3	60,4	Classe 2
27 - 28	27,5	116,5	135	3	47	2	91	2	493	2	67	2	Classe 3	66,0	Classe 2
30 - 31	30,5	113,5	132	3	49	1	96	2	525	2	56	2	Classe 3	66,7	Classe 2
33 - 34	33,5	110,5	133	3	47	2	95	2	487	2	59	2	Classe 3	65,3	Classe 2
40 - 41	40,5	103,5	139	3	48	2	97	2	494	2	52	2	Classe 3	66,4	Classe 2
42 - 43	42,5	101,5	143	3	48	2	97	2	488	2	71	2	Classe 3	68,4	Classe 2
45 - 46	45,5	98,5	153	3	47	2	101	2	548	2	54	2	Classe 3	71,6	Classe 3
49 - 50	49,5	94,5	120	3	51	2	97	2	471	2	46	1	Classe 3	59,2	Classe 2
53 - 54	53,5	90,5	137	3	54	2	99	2	521	2	69	2	Classe 3	69,5	Classe 2
57 - 58	57,5	86,5	142	3	48	2	98	2	481	2	70	2	Classe 3	68,0	Classe 2
62 - 63	62,5	81,5	137	3	51	2	95	2	516	2	55	2	Classe 3	67,4	Classe 2
70 - 71	70,5	73,5	146	3	47	2	95	2	484	2	53	2	Classe 3	67,0	Classe 2
73 - 74	73,5	70,5	123	3	51	2	96	2	497	2	48	1	Classe 3	60,8	Classe 2
77 - 78	77,5	66,5	122	3	53	2	105	2	531	2	73	2	Classe 3	68,1	Classe 2
79 - 80	79,5	64,5	132	3	50	2	102	2	584	2	50	2	Classe 3	69,4	Classe 2
83 - 84	83,5	60,5	125	3	55	2	108	2	612	3	63	2	Classe 3	102,3	Classe 3
87 - 88	87,5	56,5	127	3	53	2	108	2	627	3	49	1	Classe 3	99,7	Classe 3
90 - 91	90,5	53,5	123	3	53	2	105	2	589	2	66	2	Classe 3	70,0	Classe 3
92 - 93	92,5	51,5	129	3	48	2	106	2	602	3	51	2	Classe 3	100,0	Classe 3
96 - 97	96,5	47,5	95	3	41	2	112	2	654	3	53	2	Classe 3	89,0	Classe 3
98 - 99	98,5	45,5	127	3	54	2	114	2	636	3	47	1	Classe 3	101,3	Classe 3
119 - 120	119,5	24,5	129	3	58	2	111	2	695	3	59	2	Classe 3	110,9	Classe 3
144 - 145	144,5	-0,5	116	3	52	2	115	2	574	2	44	1	Classe 3	64,8	Classe 2
170 - 171	170,5	-26,5	123	3	59	2	119	2	724	3	55	2	Classe 3	113,2	Classe 3
194 - 195	194,5	-50,5	115	3	58	2	111	2	619	3	55	2	Classe 3	101,2	Classe 3
219 - 220	219,5	-75,5	104	3	49	2	96	2	681	3	51	2	Classe 3	101,6	Classe 3
244 - 245	244,5	-100,5	124	3	59	2	115	2	599	2	54	2	Classe 3	101,6	Classe 3
250 - 251	250,5	-106,5	116	3	52	2	96	2	701	3	59	2	Classe 3	106,6	Classe 3
254 - 255	254,5	-110,5	120	3	49	2	93	2	652	3	47	1	Classe 3	98,4	Classe 3
260 - 261	260,5	-116,5	126	3	48	2	100	2	699	3	55	2	Classe 3	107,8	Classe 3
264 - 265	264,5	-120,5	110	3	56	2	114	2	947	3	49	1	Classe 3	126,5	Classe 3
268 - 270	269,5	-125,5	106	3	48	2	228	3	3200	4	54	2	Classe 4	600,4	Classe 4

Tabela IV. 32 – Grau de contaminação dos sedimentos que constituem a coluna sedimentar FAR4, representativa do Sapal do Faralhão (estuário inferior), de acordo com a legislação portuguesa para material dragado (DC-DR 141, 1995/21) e o respectivo valor de Índice do Grau de Contaminação de Material Dragado (PIN).

Amostra	Prof. média (cm)	Cota (n.m.m.) (cm)	Cu		Zn		Pb		Grau de contaminação do material dragado	PIN	
			mg kg ⁻¹	Classe	mg kg ⁻¹	Classe	mg kg ⁻¹	Classe			
0 - 1	1,00	152,00	136	2	201	2	73	2	Classe 2	6,9	Classe 2
2 - 4	3,00	150,00	126	2	202	2	73	2	Classe 2	6,7	Classe 2
4 - 5,5	4,75	148,25	111	2	185	2	77	2	Classe 2	6,2	Classe 2
7 - 8	7,50	145,50	117	2	196	2	56	2	Classe 2	5,9	Classe 2
10 - 11	10,50	142,50	101	2	204	2	65	2	Classe 2	5,8	Classe 2
13 - 14	13,50	139,50	86	2	177	2	64	2	Classe 2	5,2	Classe 2
15 - 16	15,50	137,50	69	2	129	2	36	1	Classe 2	2,9	Classe 1
17 - 18	17,50	135,50	76	2	168	2	43	1	Classe 2	4,0	Classe 2
19 - 20	19,50	133,50	66	2	185	2	48	1	Classe 2	4,0	Classe 2
22 - 23	22,50	130,50	64	2	158	2	103	2	Classe 2	5,5	Classe 2
25 - 26	25,50	127,50	52	2	175	2	49	1	Classe 2	3,5	Classe 2
28 - 29	28,50	124,50	46	2	184	2	32	1	Classe 2	3,1	Classe 2
33 - 34	33,50	119,50	46	2	103	2	26	1	Classe 2	2,4	Classe 1
37 - 38	37,50	115,50	46	2	138	2	42	1	Classe 2	3,0	Classe 1
41 - 42	41,50	111,50	45	2	77	1	26	1	Classe 2	2,5	Classe 1
46 - 48	47,00	106,00	42	2	146	2	48	1	Classe 2	3,1	Classe 2
51 - 52	51,50	101,50	41	2	104	2	13	1	Classe 2	2,0	Classe 1
56 - 58	57,00	96,00	43	2	138	2	55	2	Classe 2	3,5	Classe 2
62 - 63	62,50	90,50	40	2	87	1	171	3	Classe 3	6,5	Classe 2
66 - 68	67,00	86,00	43	2	162	2	65	2	Classe 2	4,0	Classe 2
72 - 74	73,00	80,00	40	2	154	2	58	2	Classe 2	3,6	Classe 2
78 - 79	78,50	74,50	51	2	67	1	104	2	Classe 2	4,8	Classe 2
Mínimo			40	2	67	1	13	1	Classe 2	2,0	Classe 1
Máximo			136	2	204	2	171	3	Classe 3	6,9	Classe 2

Tabela IV. 33 – Grau de contaminação dos sedimentos que constituem a coluna sedimentar CAR2, representativa do Sapal da Carrasqueira (estuário inferior), de acordo com a legislação portuguesa para material dragado (DC-DR 141, 1995/21) e o respectivo valor do Índice do Grau de Contaminação de Material Dragado (PIN).

Amostra	Prof. média (cm)	Cota (n.m.m.) (cm)	Cu		Zn		Pb		Grau de contaminação do material dragado	PIN	
			mg kg ⁻¹	Classe	mg kg ⁻¹	Classe	mg kg ⁻¹	Classe			
0 - 2	1,00	145,50	66	2	331	2	18	1	Classe 2	4.3	Classe 2
2 - 3	2,50	144,00	74	2	358	2	28	1	Classe 2	4.9	Classe 2
4 - 5	4,50	142,00	71	2	278	2	27	1	Classe 2	4.3	Classe 2
6 - 7	6,50	140,00	57	2	256	2	29	1	Classe 2	3.8	Classe 2
9 - 10	9,50	137,00	54	2	306	2	32	1	Classe 2	4.1	Classe 2
11 - 12	11,50	135,00	77	2	331	2	26	1	Classe 2	4.8	Classe 2
13 - 14	13,50	133,00	79	2	223	2	18	1	Classe 2	4.0	Classe 2
16 - 17	16,50	130,00	56	2	318	2	27	1	Classe 2	4.2	Classe 2
19 - 20	19,50	127,00	47	2	171	2	19	1	Classe 2	2.8	Classe 1
21 - 22	21,50	125,00	42	2	216	2	25	1	Classe 2	3.1	Classe 2
24 - 25	24,50	122,00	42	2	150	2	15	1	Classe 2	2.4	Classe 1
27 - 28	27,50	119,00	41	2	97	1	22	1	Classe 2	1.7	Classe 1
29 - 30	29,50	117,00	54	2	100	2	15	1	Classe 2	2.4	Classe 1
31 - 32	31,50	115,00	59	2	125	2	22	1	Classe 2	2.8	Classe 1
34 - 35	34,50	112,00	54	2	109	2	20	1	Classe 2	2.6	Classe 1
36 - 37	36,50	110,00	54	2	112	2	27	1	Classe 2	2.7	Classe 1
39 - 40	39,50	107,00	46	2	131	2	26	1	Classe 2	2.6	Classe 1
59 - 60	59,50	87,00	38	2	202	2	25	1	Classe 2	2.9	Classe 1
79 - 80	79,50	67,00	39	2	320	2	23	1	Classe 2	3.6	Classe 2
99 - 100	99,50	47,00	40	2	184	2	23	1	Classe 2	2.8	Classe 1
119 - 120	119,50	27,00	40	2	251	2	18	1	Classe 2	3.1	Classe 2
Mínimo			38	2	97	1	15	1	Classe 2	1,7	Classe 1
Máximo			79	2	358	2	32	1	Classe 2	4,9	Classe 2

Tabela IV. 34 – Grau de contaminação dos sedimentos que constituem a coluna sedimentar MC3, representativo do Sapal Malha da Costa (estuário inferior), de acordo com a legislação portuguesa para material dragado (DC-DR 141, 1995/21) e o respectivo valor de Índice do Grau de Contaminação de Material Dragado (PIN).

Amostra	Prof. média (cm)	Cota (n.m.m.) (cm)	Cu		Zn		Pb		Grau de contaminação do material dragado	PIN	
			mg kg ⁻¹	Classe	mg kg ⁻¹	Classe	mg kg ⁻¹	Classe			
0 - 1,5	0,75	154,25	64	2	218	2	38	1	Classe 2	3,9	Classe 2
4 - 5	4,50	150,50	58	2	136	2	39	1	Classe 2	3,2	Classe 2
8 - 9	8,50	146,50	54	2	161	2	38	1	Classe 2	3,3	Classe 2
11 - 12	11,50	143,50	55	2	169	2	41	1	Classe 2	3,4	Classe 2
15 - 16	15,50	139,50	60	2	261	2	33	1	Classe 2	4,0	Classe 2
18 - 19,5	18,75	136,25	52	2	165	2	16	1	Classe 2	2,8	Classe 1
22 - 23	22,50	132,50	43	2	154	2	35	1	Classe 2	2,9	Classe 1
25 - 26,5	25,75	129,25	40	2	133	2	33	1	Classe 2	2,6	Classe 1
26,5 - 28	27,25	127,75	39	2	126	2	31	1	Classe 2	2,5	Classe 1
31 - 32	31,50	123,50	38	2	113	2	35	1	Classe 2	2,5	Classe 1
35 - 36	35,50	119,50	39	2	105	2	32	1	Classe 2	2,4	Classe 1
50 - 51	50,50	104,50	42	2	107	2	37	1	Classe 2	2,6	Classe 1
59 - 60	59,50	95,50	37	2	106	2	36	1	Classe 2	2,4	Classe 1
69 - 70	69,50	85,50	38	2	99	1	34	1	Classe 2	2,7	Classe 1
76 - 77	76,50	78,50	38	2	95	1	33	1	Classe 2	2,6	Classe 1
Mínimo			37	2	95	1	16	1	Classe 2	2,4	Classe 1
Máximo			64	2	261	2	41	1	Classe 2	4,0	Classe 2

IV.6. CONCLUSÕES

Os sapais estuarinos são ecossistemas naturais que são reconhecidos pela sua capacidade de retenção de metais potencialmente tóxicos, que podem gerar efeitos adversos no meio ambiente, e por meio de bioacumulação e biomagnificação afectar a saúde pública. Por este motivo nas últimas décadas tem ocorrido um crescente interesse na quantificação da contaminação por elementos vestigiais de diferentes sistemas naturais. A análise da distribuição vertical de elementos vestigiais ao longo de colunas sedimentares permite a identificação de tendências temporais do comportamento desses elementos nos sedimentos que a compõem; com base nesta análise é possível o estabelecimento de concentrações de fundo geoquímico, que são imprescindíveis na identificação de situações de enriquecimento dos sedimentos e eventuais origens para esse mesmo enriquecimento.

O estudo da coluna sedimentar ALC-S representativa da sedimentação no Sapal de Alcácer do Sal desde o início do século XIV, e caracterizada pela deposição monótona de vasas com 7 a 10 % de matéria orgânica, que se reflecte na invariância dos teores de elementos litogénicos (Al, Si, K, Rb, Ti e Zr), teve como intuito principal o estabelecimento de valores de fundo geoquímico local. Todavia, a distribuição vertical dos elementos S, Fe, Ni, Cu e Zn e a correlação, entre si, indicam a ocorrência de um enriquecimento diagenético do Ni, Cu e Zn em resultado da co-precipitação com sulfuretos de ferro abaixo dos 78,5 cm de profundidade, que conduziram à ocorrência de teores mais elevados na secção basal comparativamente à restante coluna sedimentar; consequentemente, não foi possível estabelecer para ALC-S as concentrações pré-industriais destes três elementos.

A aplicação do método geoquímico permitiu distinguir valores de fundo geoquímico de Cr (115 – 147 mg kg⁻¹) e Pb (44 – 63 mg kg⁻¹) para o estuário superior com base na análise da coluna sedimentar ALC-S, e determinar para o Ni (47 – 54 mg kg⁻¹), Cu (91 – 105 mg kg⁻¹) e Zn (455 – 533 mg kg⁻¹) uma secção onde as suas concentrações são as mais baixas. O intervalo de concentrações resultante da aplicação do método estatístico – técnica iterativa 2- σ para o conjunto de dados relativos ao Cr e Ni, devido a exibirem uma distribuição unimodal, e método função distribuição cumulada, para os restantes metais devido ao carácter polimodal do conjunto de dados que os caracterizam, devolveu resultados semelhantes aos obtidos pelo método geoquímico, mesmo quando se procedeu a uma redução do número de amostras e à integração de amostras fictícias no conjunto de dados inicial. Apesar de no presente caso resultar um intervalo de concentrações idêntico pela aplicação das duas metodologias, as análises estatísticas por si só não são suficientes para entender e definir as condições naturais que existem em uma dada região, nem para uma determinação exata de valores de fundo geoquímico para determinados elementos químicos. Por exemplo, o método estatístico não tem em conta a natureza e dimensão das partículas que constituem o sedimento, a presença de matéria orgânica ou de bioclastos, e o posicionamento relativo das amostras aos longo da coluna sedimentar em estudo, identificando

somente o intervalo de concentrações mais baixo; deste modo não tem em consideração os processos geológicos, sedimentológicos e geoquímicos que controlam a preponderância de concentrações naturais ou antrópicas dos elementos químicos nos sedimentos. Uma vez que se identificou a ocorrência de processos diagenéticos abaixo dos 78 cm de profundidade, as concentrações associadas a essas amostras não deveriam ter sido incluídas no conjunto de dados submetido a metodologias estatísticas; porém, na presente dissertação não se excluíram essas amostras, de modo a comparar os resultados obtidos por um operador especializado e pela aplicação “cega” de procedimentos estatísticos.

As principais áreas intermareais do estuário inferior – Sapal do Faralhão (FAR4), Sapal da Carrasqueira (CAR2) e Sapal da Malha da Costa (MC3), são caracterizadas pela acumulação de material de granulometria fina, que se reflectem na distribuição vertical dos teores em Al, Si, K e Ti. O sedimento que é texturalmente classificado como vasas, exhibe teores em matéria orgânica elevados, sendo superiores na camada superficial devido à biomassa subterrânea da vegetação colonizadora do sapal. De um modo geral, comparativamente aos sedimentos que se depositam no Sapal de Alcácer do Sal, exibem teores de Cu, Zn e Pb inferiores; excepção para o Pb que na coluna sedimentar FAR4 exhibe teores que igualam ou excedem as concentrações detectadas nos sedimentos de ALC-S. A identificação das concentrações pré-industriais destes metais em cada coluna sedimentar (FAR4, CAR2 e MC3) permitiu definir valores de fundo geoquímico de Cu, Zn e Pb para o estuário inferior, correspondentes aos seguintes intervalos de concentração: 37 – 46, 67 – 154 e 15 – 43 mg kg⁻¹, respectivamente.

O grau de contaminação dos sedimentos que constituem as colunas sedimentares recolhidas ao longo do estuário do Sado foi avaliado com base no Factor de Enriquecimento, no Índice de Geo-acumulação, no Índice de Carga Contaminante, ou recorrendo à legislação portuguesa para materiais dragados (DC-DR 141, 1995/21) à qual se encontra associado o índice PIN, devolvendo resultados que permite estabelecer relações análogas.

De um modo geral, os sedimentos que constituem a coluna sedimentar ALC-S não exibem uma contribuição antrópica nos metais analisados, ou aparentam uma contaminação incipiente; exibindo concentrações em Cr e Pb similares ao valor de fundo geoquímico, e de Ni, Cu e Zn em conformidade com as observadas nas secções com menor contributo nestes metais; contudo, independentemente do factor/índice aplicado, as amostras correspondentes às profundidades 264 – 265 e 269 – 270 cm destacam-se sempre por exhibir valores superiores, indicativos de um grau de contaminação superior comparativamente à restante coluna sedimentar devido aos elevados teores de Cu e Zn que exibem.

Nas colunas sedimentares do estuário inferior (FAR4, CAR2 e MC3) constata-se que o enriquecimento/contaminação em Zn ocorre nos sedimentos que se depositaram a partir da 1^a metade do século XX, e só uma década a duas décadas depois é que os sedimentos começam a exhibir F.E. de Cu superiores a 1,5. Na coluna sedimentar representativa da sedimentação no Sapal da Carrasqueira (CAR2), entre a base e os 87,5 cm (n.m.m.), alguns dos factores/índices calculados apontam para a

ocorrência de enriquecimento em Zn nesta secção, que se pondera que seja de origem diagenética por co-precipitação deste metal, em ambiente anóxico, conjuntamente com sulfuretos de ferro; exclui-se um contributo antrópico de Zn, o que é apoiado pelo facto desses sedimentos se terem depositado anteriormente à década de 60 do século XIX. Os sedimentos que se depositaram no Sapal da Carrasqueira não apresentam contaminação em Pb, enquanto a contaminação neste metal nos sedimentos do Sapal do Faralhão e da Carrasqueira teve início na década 10 e 70 do século XX, respectivamente. Na coluna sedimentar FAR4 (Sapal do Faralhão) observa-se o enriquecimento em Pb dos sedimentos que se depositaram anteriormente a 1850, mas no presente caso não existem indícios do processo que gerou este enriquecimento.

Embora os sedimentos que se acumularam no Sapal de Alcácer do Sal exibam um teor em metais vestigiais mais elevado comparativamente aos sedimentos que se depositaram nas principais áreas intermareais do estuário inferior, como já foi mencionado não tendem a encontrar-se contaminados; tal situação advém do facto de os supostos valores de fundo geoquímico do estuário superior serem caracterizados por concentrações superiores àquelas que definem os valores de fundo geoquímico do estuário inferior. Tal observação remete para a importância de uma correcta determinação e escolha das concentrações de referência aquando a avaliação do grau de contaminação dos sedimentos, de modo a evitar situações de sub- ou sobrestimação. Porém, apesar de diferentes aspectos da avaliação e aplicação do termo valor de fundo geoquímico terem sido recentemente discutidos em diversas publicações científicas, continua a não existir uma definição precisa para este termo/conceito, nem um método consensual para o estimar em ambientes da superfície terrestre. A discrepância de suposições, abordagens, e métodos que surge na literatura científica é um problema que apenas poderá ser eliminado após a aceitação de uma definição específica e métodos de avaliação do valor de fundo geoquímico.

IV.7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS E ELECTRÓNICAS

- Abraham, G. M. S. & Parker, R. J. (2008). Assessment of heavy metal enrichment factors and the degree of contamination in marine sediments from Tamaki Estuary, Auckland, New Zealand. *Environmental Monitoring and Assessment*, 136(1-3), 227–238.
- Agosta, K. (1985). The effect of tidally induced changes in the creek bank water table on pore water chemistry. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 21(3), 389–400.
- Alvarenga, P. M.; Araújo, M. F. & Silva, J. A. L. (2004). Elemental uptake and root-leaves transfer in *Cistus ladanifer* L. growing in a contaminated pyrite mining area (Aljustrel-Portugal). *Water, Air, and Soil Pollution*, 152(1-4), 81–96.
- Alvarez-Guerra, M.; Viguri, J. R.; Casado-Martínez, M. C. & DelValls, T. A. (2007a). Sediment quality assessment and dredged material management in Spain: Part I, application of sediment quality guidelines in the Bay of Santander. *Integrated Environmental Assessment and Management*, 3(4), 529–538.

- Alvarez-Guerra, M.; Viguri, J. R.; Casado-Martínez, M. C. & DelValls, T. A. (2007b). Sediment quality assessment and dredged material management in Spain: Part II, analysis of action levels for dredged material management and application to the Bay of Cádiz. *Integrated Environmental Assessment and Management*, 3(4), 539–551.
- Anderson, F. E., & Howell, B. A. (1984). Dewatering of an unvegetated muddy tidal flat during exposure - desiccation or drainage? *Estuaries*, 7(3), 225–232.
- Araújo, M. F.; Jouanneau, J. M.; Valério, P.; Barbosa, T.; Gouveia, A.; Weber, O.; Oliveira, A.; Rodrigues, A. & Dias, J. M. A. (2002). Geochemical tracers of northern Portuguese estuarine sediments on the shelf. *Progress in Oceanography*, 52(2-4), 277–297.
- Armstrong, W. & Drew, M. C. (2002). Root Growth and Metabolism Under Oxygen Deficiency. In: Y. Waisel, A. Eshel, & U. Kafkafi (Eds.), *Plant Roots: The Hidden Half*. CRC Press, 729–761.
- Banu, Z.; Chowdhury, M. S. A.; Hossain, M. D. & Nakagami, K. (2013). Contamination and Ecological Risk Assessment of Heavy Metal in the Sediment of Turag River, Bangladesh: An Index Analysis Approach. *Journal of Water Resource and Protection*, 5, 239–248.
- Barnhart, J. (1997). Chromium chemistry and implications for environmental fate and toxicity. *Soil and Sediment Contamination*, 6(6), 561–568.
- Blum, L. K. & Cristian, R. R. (2004). Belowground production and decomposition along a tidal gradient in a Virginia salt marsh. In: S. Fagherazzi, M. Marani, & L. K. Blum (Eds.), *The Ecogeomorphology of Tidal Marshes*. American Geophysical Union, 47–74.
- Bosselmann, K.; Böttcher, M. E.; Billerbeck, M.; Walpersdorf, E.; Theune, A.; Beer, D.; Huettel, M.; Brumsack & Jørgensen, B. B. (2003). Iron-sulfur-manganese dynamics in intertidal surface sediments of the North Sea. *Berichte - Forschungszentrum TERRAMARE, No. 12 Extended Abstracts*, Vol. 12, 32–35.
- Brotas, V.; Amorim-Ferreira, A.; Vale, C. & Catarino, F. (1990). Oxygen profiles in intertidal sediments of Ria Formosa (S. Portugal). *Hydrobiologia*, 207(1),
- Caçador, I. (1994). *Acumulação e retenção de metais pesados no sapais do estuário do Tejo*. Tese de doutoramento, Universidade de Lisboa, 143p..
- Caçador, I.; Caetano, M.; Duarte, B. & Vale, C. (2009). Stock and losses of trace metals from salt marsh plants. *Marine Environmental Research*, 67(2), 75–82.
- Caçador, I.; Costa, A. L. & Vale, C. (2004). Carbon storage in tagus salt marsh sediments. *Water, Air, and Soil Pollution: Focus*, 4, 701–714.
- Caçador, I. & Duarte, B. (2011). Saltmarshes: An interesting ecosystem to study phytoremediation. In: I. A. Golubev (Ed.), *Handbook of Phytoremediation*. Nova Science Publishers, 1-15.
- Caçador, I.; Vale, C. & Catarino, F. (2000). Seasonal variation of Zn, Pb, Cu and Cd concentrations in the root-sediment system of *Spartina maritima* and *Halimione portulacoides* from Tagus estuary salt marshes. *Marine Environmental Research*, 49(3), 279–290.
- Caeiro, S.; Costa, M. H.; Ramos, T. B.; Fernandes, F.; Silveira, N.; Coimbra, A.; Medeiros, G. & Painho, M. (2005). Assessing heavy metal contamination in Sado Estuary sediment: An index analysis approach. *Ecological Indicators*, 5(2), 151–169.
- Caetano, M.; Fonseca, N. & Cesário, R. & Vale, C. (2007). Mobility of Pb in salt marshes recorded by total content and stable isotopic signature. *The Science of the Total Environment*, 380(1-3), 84–92.
- Callender, E. & Hammond, D. E. (1982). Nutrient exchange across the sediment-water interface in the Potomac River estuary. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*.
- Casey, W. H. & Lasaga, A. C. (1987). Modeling solute transport and sulfate reduction in marsh sediments.

Geochimica et Cosmochimica Acta, 51(5), 1109–1120.

- Chapman, P. M. (2007). Determining when contamination is pollution - Weight of evidence determinations for sediments and effluents. *Environment International*, 33(4), 492–501.
- Chen, Y. & Avnimelech, Y. (1986). *The role of organic matter in modern agriculture*. Martinus Nijhoff Publishers.
- Choi, K. Y.; Kim, S. H.; Hong, G. H. & Kim, C. J. (2013). Metal contamination and potential toxicity of sediment from lock gate port in South Korea. *Journal of Coastal Research*, (SI 65), 31–35.
- Cifuentes, L. A.; Sharp, J. H. & Fogel, M. L. (1988). Stable carbon and nitrogen isotope biogeochemistry in the Delaware estuary. *Limnology and Oceanography*, 33(5), 1102–1115.
- Condie, K. C. (1993). Chemical composition and evolution of the upper continental crust: Contrasting results from surface samples and shales. *Chemical Geology*, 1-37.
- Conrad, C. F.; Fugate, D.; Daus, J.; Chisholm-Brause, C. J. & Kuehl, S. A. (2007). Assessment of the historical trace metal contamination of sediments in the Elizabeth River, Virginia. *Marine Pollution Bulletin*, 54(4), 385–395.
- Corredeira, C.; Araújo, M. F. & Jouanneau, J.-M. (2008). Copper, zinc and lead impact in SW Iberian shelf sediments : An assessment of recent historical changes in Guadiana river basin. *Geochemical Journal*, 42, 319–329.
- Covelli, S. & Fontolan, G. (1997). Application of a normalization procedure in determining regional geochemical baselines. *Environmental Geology*, 30(1-2), 34–45.
- Cronin, M.; McGovern, E.; McMahon, T. & Boelens, R. (2006). Guidelines for the assessment of dredge material for disposal in Irish waters. *Marine Environment and Health Series*, 24(24), 56.
- Crowder, A. A. & Macfie, S. M. (1985). Seasonal deposition of ferric hydroxide plaque on roots of wetland plants. *Canadian Journal of Botany*, 64(9), 2120–2124.
- Crutzen, P. J. (2002). Geology of mankind. *Nature*, 415(6867), 23.
- Crutzen, P. J., & Stoermer, E. F. (2000). *The Anthropocene*. *Global Change Newsletter*, p.20.
- Cundy, A. B. & Croudace, I. W. (1995). Sedimentary and geochemical variations in a salt marsh/mud flat environment from the mesotidal Hamble estuary, southern England. *Marine Chemistry*, 51(2), 115–132.
- Cundy, A. B.; Croudace, I. W.; Thomson, J., & Lewis, J. T. (1997). Reliability of salt marshes as “geochemical recorders” of pollution input: A case study from contrasting estuaries in southern England. *Environmental Science and Technology*, 31(4), 1093–1101.
- Curcó, A.; Ibáñez, C.; Day, J. W. & Prat, N. (2002). Net primary production and decomposition of salt marshes of the Ebre delta (Catalonia, Spain). *Estuaries*, 25(3), 309–324.
- Darby, F. A. (2006). *Belowground biomass of Spartina alterniflora: seasonal variability and response to nutrients*. Dissertação de Doutoramento, Louisiana State University, 99p.
- Davis, R. J. & Fitzgerald, D. (2004). *Beaches and Coasts*. Malden, MA.: Blackwell Science Ltd, 419p..
- DelValls, T. A.; Andres, A.; Belzunce, M. J.; Buceta, J. L.; Casado-Martinez, M. C., Castro, R., Riba, I.; Viguri, J. R. & Blasco, J. (2004). Chemical and ecotoxicological guidelines for managing disposal of dredged material. *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, 23(10-11), 819–828.
- Despacho Conjunto DDC129/95, de 21 de Junho. *Diário da República nº 141/1995 - II Série*. Ministério do Mar; Ministério do Ambiente e Recursos Naturais.
- Devesa-Rey, R.; Díaz-Fierros, F. & Barral, M. T. (2009). Normalization strategies for river bed sediments: A graphical approach. *Microchemical Journal*, 91(2), 253–265.
- Dias, M. E. F. (2005). *Utilização de um sistema de informação geográfica na caracterização de áreas de dragagem*.

Dissertação de Mestrado, Universidade Nova de Lisboa, 270p..

- Ferreira, R. M. C. (2007). *Caracterização geoambiental do Sítio da Carrasqueira (Estuário do Sado)*. Dissertação de Mestrado, Universidade de Lisboa, 276p..
- Flemming, B. W. (2000). A revised textural classification of gravel-free muddy sediments on the basis of ternary diagrams. *Continental Shelf Research*, 20(10-11), 1125–1137.
- Flück, R.; Campiche, S.; Chèvre, N.; Alencastro, F.; Ferrari, B. & Santiago, S. (2010). *Use of sediment quality criteria for the assessment of sediment toxicity : Applicability to Switzerland*.
- Forja, J. M.; Blasco, J. & Gómez-Parra, A. (1994). Spatial and Seasonal Variation of In Situ Benthic Fluxes in the Bay of Cadiz (South-west Spain). *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 39(2), 127–141.
- Freitas, M. C.; Andrade, C.; Cruces, A.; Munhá, J.; Sousa, M. J.; Moreira, S.; Jouanneau, J. M. & Martins, L. (2008). Anthropogenic influence in the Sado estuary (Portugal): A geochemical approach. *Journal of Iberian Geology*, 34(2), 271–286.
- Fukue, M.; Nakamura, T.; Kato, Y. & Yamasaki, S. (1999). Degree of pollution for marine sediments. *Engineering Geology*, 53(2), 131–137.
- Fukue, M.; Yanai, M.; Sato, Y.; Fujikawa, T.; Furukawa, Y. & Tani, S. (2006). Background values for evaluation of heavy metal contamination in sediments. *Journal of Hazardous Materials*, 136(1 SPEC. ISS.), 111–119.
- Gałaszka, A. (2007). Different approaches in using and understanding the term “Geochemical Background” – practical implications for environmental studies, 16(3), *Polish Journal of Environmental Studies*, 389–395.
- Gałaszka, A. & Migaszewski, Z. M. (2011). Geochemical background - an environmental perspective. *Mineralogia*, 42(1), 7–17.
- Godinho, R. M.; Vale, C.; Caetano, M.; Alves, L. C. & Pinheiro, T. (2013). Micro-distribution of major to trace elements across the root-sediment interface in salt marshes. *SedNet 2013 Abstracts*, 113.
- Gonçalves, M. A. & Azevêdo, T. M. (2010). Geochemistry of Trace Elements and the Fingerprints of Environmental Change in Core Sediments of the Tagus River. *Revista de La Sociedad Española de Mineralogia*, 13, 105–106.
- González-Vila, F. J.; González-Pérez, J. A.; González-Vázquez, R.; Clemente Salas, L.; Boski, T.; Nieto Liñán, J. M. & Delgado Rodríguez, J. (2013). Monitoring the environmental quality of the Guadiana river. *Book of Abstracts - 26th International Meeting on Organic Geochemistry*, 374–375).
- Granina, L.; Müller, B. & Wehrli, B. (2004). Origin and dynamics of Fe and Mn sedimentary layers in Lake Baikal. *Chemical Geology*, 205(1-2), 55–72.
- Harikumar, P. S. & Nasir, U. P. (2010). Ecotoxicological impact assessment of heavy metals in core sediments of a tropical estuary. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 73(7), 1742–1747.
- Hemond, H. F.; Nuttle, W. K.; Burke, R. W. & Stolzenbach, K. D. (1984). Surface Infiltration in Salt Marshes: Theory, Measurement, and Biogeochemical Implications. *Water Resources Research*.
- Hines, M. E.; Knollmeyer, S. L. & Tugel, J. B. (1989). Sulfate reduction and other sedimentary biogeochemistry in a northern New England salt marsh. *Limnology and Oceanography*, 34(3), 578–590.
- Holmer, M.; Gribsholt, B. & Kristensen, E. (2002). Effects of sea level rise on growth of *Spartina anglica* and oxygen dynamics in rhizosphere and salt marsh sediments. *Marine Ecology Progress Series*, 225, 197–204.
- Horckmans, L.; Swennen, R.; Deckers, J. & Maquil, R. (2005). Local background concentrations of trace elements in soils: A case study in the Grand Duchy of Luxembourg. *Catena*, 59(3), 279–304.
- Hornberger, M. I.; Luoma, S. N.; van Geen, A.; Fuller, C. & Anima, R. (1999). Historical trends of metals in the sediments of San Francisco Bay, California. *Marine Chemistry*, 64(1-2), 39–55.

- Hou, A.; DeLaune, R. D.; Tan, M.; Reams, M. & Laws, E. (2009). Toxic elements in aquatic sediments: distinguishing natural variability from anthropogenic effects. *Water, Air, and Soil Pollution*, 203(1-4), 179–191.
- Howes, B. L., & Goehring, D. D. (1994). Porewater drainage and dissolved organic carbon and nutrient losses through the intertidal creekbanks of a New England salt marsh. *Marine Chemistry*, 114, 289–301.
- Jesus, C. C.; Stigter, H.; Miranda, P.; Oliveira, A. & Rocha, F. (2013). Distribution patterns and enrichment of lead, zinc and copper in surface sediments of the central Portuguese shelf and upper slope, 39(2), 335–348.
- Jørgensen, B. B. (2006). Bacteria and Marine Biogeochemistry. In: H. D. Schulz & M. Zabel (Eds.), *Marine Geochemistry*. Springer Verlag, 169–206.
- Júnior, E. S. F.; Pinto, R. A. A.; Cavalcante, G. H. R.; Marques, E. P. & Marques, A. L. B. (2012). Determinação de chumbo em gasolina por espectrometria de absorção atômica. *Cadernos de Pesquisa*, 19(nº especial), 122 – 127.
- Justin, S. H. F. W. & Armstrong, W. (1987). The anatomical characteristics of roots and plant response to soil flooding. *New Phytologist*, 106(3), 465–495.
- Karbassi, A. R. & Ayaz, G. O. (2007). Flocculation of Cu, Zn, Pb, Ni and Mn during mixing of Talar River Water with Caspian Seawater. *International Journal of Environmental Research*, 1(1), 66–73.
- Konhause, K. O. (2007). *Introduction to Geomicrobiology*. Blackwell Publishing, 440p..
- Kostka, J. E.; Roychoudhury, A. & Van Cappellen, P. (2002). Rates and controls of anaerobic microbial respiration across spatial and temporal gradients in saltmarsh sediments. *Biogeochemistry*, 69, 49–76.
- Kristiansen, K. D.; Kristensen, E. & Jensen, E. M. H. (2002). The Influence of Water Column Hypoxia on the Behaviour of Manganese and Iron in Sandy Coastal Marine Sediment. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 55(4), 645–654.
- Kuwae, T.; Kibe, E. & Nakamura, Y. (2003). Effect of emersion and immersion on the porewater nutrient dynamics of an intertidal sandflat in Tokyo Bay. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 57(5-6), 929–940.
- Langmuir, D. (1997). *Aqueous Environmental Geochemistry*. New Jersey: Prentice Hall.
- Lavrado, J. P. (2003). *Distribuição e reactividade de mercúrio em sedimentos do Estuário do Tejo*. Relatório de Estágio Profissionalizante da licenciatura em Química Tecnológica, Departamento de Química e Bioquímica, Faculdade de Ciências, Universidade de Lisboa, 171p..
- Lee, L. & Helsel, D. (2005). Baseline models of trace elements in major aquifers of the United States. *Applied Geochemistry*, 20(8), 1560–1570.
- Lee, S. Y. (1990). Net aerial primary productivity, litter production and decomposition of the reed *Phragmites communis* in a nature reserve in Hong Kong: management implications. *Marine Ecology Progress Series*, 66, 161–173.
- Lepeltier, C. (1969). A simplified statistical treatment of geochemical data by graphical representation. *Economic Geology*, 64(5), 538–550.
- Li, X.; Wai, O. W. H.; Li, Y. S.; Coles, B. J.; Ramsey, M. H. & Thornton, I. (2000). Heavy metal distribution in sediment profiles of the Pearl River estuary, South China. *Applied Geochemistry*, 15(5), 567–581.
- Li, Y.-H. (1991). Distribution patterns of the elements in the ocean: A synthesis. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55(11), 3223–3240.
- Little, C. (2000). *The Biology of Soft Shores and Estuaries*. Oxford University Press.
- Lord, C. J. & Church, T. M. (1983). The geochemistry of salt marshes: Sedimentary ion diffusion, sulfate reduction, and pyritization. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 47(8), 1381–1391.
- Lowe, K. L.; Dichristina, T. J.; Roychoudhury, A. N. & Van, P. (2000). Microbiological and geochemical

- characterization of microbial Fe(III) reduction in salt marsh sediments. *Geomicrobiology Journal*, 17(2), 163–178.
- Lyle, M. (1978). The brown-green color transition in marine sediments: A marker of the Fe(III)-Fe(II) redox boundary. *Limnology and Oceanography*, 28, 1026–1033.
- Manlove, C. A.; Wilson, B. C. & Esslinger, C. G. (2002). Gulf Coast Joint Venture: Mobile Bay Initiative, 28.
- Martins, M.; Ferreira, A. M. & Vale, C. (2008). The influence of *Sarcocornia fruticosa* on retention of PAHs in salt marsh sediments (Sado estuary, Portugal). *Chemosphere*, 71(8), 1599–1606.
- Matschullat, J.; Ottenstein, R. & Reimann, C. (2000). Geochemical background – can we calculate it? *Environmental Geology*, 39(9), 990–1000.
- Mil-Homens, M.; Branco, V.; Vale, C.; Stevens, R.; Boer, W.; Lebreiro, S.; Cato, I & Abrantes, F. (2008). Historical trends in Hg, Pb and Zn sedimentation in the central shelf area of Portugal. *Journal of Iberian Geology*, 34(2), 287–298.
- Mil-Homens, M.; Costa, A. M.; Fonseca, S.; Trancoso, M. A.; Lopes, C.; Serrano, R. & Sousa, R. (2013). Natural heavy metal and metalloid concentrations in sediments of the Minho River estuary (Portugal): Baseline values for environmental studies. *Environmental Monitoring and Assessment*, 185(7), 5937–5950.
- Monteiro, M. T.; Oliveira, R. & Vale, C. (1995). Metal stress on the plankton communities of Sado River (Portugal). *Water Research*, 29(2), 695–701.
- Moore, G. E.; Burdick, D. M.; Peter, C. R. & Keirstead, D. R. (2012). Belowground Biomass of *Phragmites australis* in Coastal Marshes. *Northeastern Naturalist*, 19(4), 611–626.
- Moreira, S. C. C. (2006). *Assinatura geoquímica de sedimentos estuarinos e lagunares do SW alentejano – Lagoa de Santo André*. Relatório da disciplina de Estágio do CEPGA, Departamento de Geologia, Faculdade de Ciências, Universidade de Lisboa.
- Moreira, S.; Escarduça, T. & Pacheco, T. (2005). *Caracterização geoambiental do Sapal da Malha da Costa*. Relatório da disciplina de Projecto da Licenciatura em Geologia Aplicada e do Ambiente, Departamento de Geologia, Faculdade de Ciências, Universidade de Lisboa, 101p..
- Moreira, S.; Freitas, M. C.; Munhá, J.; Tassinari, C. & Andrade, C. (2010). Geochemical patterns of *Spartina maritima* from Portuguese estuaries. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74(11), 725.
- Naeher, S.; Gilli, A.; North, R. P.; Hamann, Y. & Schubert, C. J. (2013). Tracing bottom water oxygenation with sedimentary Mn/Fe ratios in Lake Zurich, Switzerland. *Chemical Geology*, 352, 125–133.
- Nakić, Z.; Posavec, K. & Bačani, A. (2007). A visual basic spreadsheet macro for geochemical background analysis. *Ground Water*, 45(5), 642–647.
- Negrin, V. L.; de Villalobos, A. E.; Trilla, G. G.; Botté, S. E. & Marcovecchio, J. E. (2012). Above- and belowground biomass and nutrient pools of *Spartina alterniflora* (smooth cordgrass) in a South American salt marsh. *Chemistry and Ecology*, 28(4), 391–404.
- Oliveira, J. S.; Femandes, J. A.; Alves, C.; Morais, J. & Urbano, P. (1999). Metals in sediment and water of three reed (*Phragmites australis* (Cav.) Trin. ex Steud.) stands. *Hydrobiologia*, 415, 41–45.
- Olsen, C. R.; Cutshall, N. H. & Larsen, I. L. (1982). Pollutant-particle associations and dynamics in coastal marine environments: a review. *Marine Chemistry*, 11(6), 501–533.
- Otte, M. L. (1991). Contamination of coastal wetlands with heavy metals: factors affecting uptake of heavy metals by salt marsh plants. In: J. Rozema & J. A. C. Verkleij (Eds.), *Ecological responses to environmental stresses*. Springer Netherlands, 125–136.

- Pastorinho, M. R.; Telfer, T. C. & Soares, A. M. V. M. (2010). Heavy metals in urban channel sediments of Aveiro City, Portugal. In: N. Hamamura; S. Suzuki; S. Mendo; C. M. Barroso; H. Iwata, & S. Tanabe (Eds.), *Interdisciplinary Studies on Environmental Chemistry — Biological Responses to Contaminants: from molecular to community level*. TERRAPUB, 197–204.
- Pongrac, P.; Vogel-Mikuš, K.; Regvar, M.; Kaligarič, M.; Vavpetič, P.; Kelemen, M.; Grlj, N.; Shelef, O.; Golan-Goldhirsh, A.; Rachmilevitch, S. & Pelicon, P. (2013). On the distribution and evaluation of Na, Mg and Cl in leaves of selected halophytes. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 306, 144–149.
- Pont, D.; Day, J. W.; Hensel, P.; Franquet, E.; Torre, F.; Rioual, P.; Ibàñez, C & Coulet, E. (2002). Response scenarios for the deltaic plain of the Rhône in the face of an acceleration in the rate of sea-level rise with special attention to Salicornia-type environments. *Estuaries*, 25(3), 337–358.
- Posavec, K. (2006). Geochemical Background Tool.
- Praveena, S. M.; Radojevic, M.; Abdullah, M. H. & Aris, A. Z. (2007). Application of Sediment Quality Guidelines in the Assessment of Mangrove Surface Sediment in Mengkabong Lagoon, Sabah, Malaysia. *Global Journal of Environmental Research*, 1(3), 96–102.
- Qingjie, G.; Jun, D.; Yunchuan, X.; Qingfei, W. & Liqiang, Y. (2008). Calculating Pollution Indices by Heavy Metals in Ecological Geochemistry Assessment and a Case Study in Parks of Beijing. *Journal of China University of Geosciences*, 19(3), 230–241.
- Quevauviller, P.; Lavigne, R. & Cortez, L. (1989). Impact of industrial and mine drainage wastes on the heavy metal distribution in the drainage basin and estuary of the Sado River (Portugal). *Environmental Pollution (Barking, Essex : 1987)*, 59(4), 267–286. 3
- Rawle, A. (1993). *Basic principles of particle*.
- Reboreda, R. & Caçador, I. (2007). Halophyte vegetation influences in salt marsh retention capacity for heavy metals. *Environmental Pollution*, 146(1), 147–154.
- Reimann, C. & Caritat, P. De. (2000). Intrinsic Flaws of Element Enrichment Factors (EFs) in Environmental Geochemistry. *Environmental Science & Technology*, 34(24), 5084–5091.
- Reimann, C. & De Caritat, P. (2005). Distinguishing between natural and anthropogenic sources for elements in the environment: regional geochemical surveys versus enrichment factors. *Science of the Total Environment*, 337(1-3), 91–107.
- Reimann, C. & Garrett, R. G. (2005). Geochemical background — concept and reality. *Science of The Total Environment*, 350(1-3), 12–27.
- Rodrigues, A. S. D. L. & Nalini Júnior, H. A. (2009). Valores de background geoquímico e suas implicações em estudos ambientais. *Rem: Revista Escola de Minas*, 62(2), 155–165.
- Röper, H. & Netzband, A. (2011). *Assessment Criteria for Dredged Material with special focus on the North Sea Region*.
- Rosales-Hoz, L.; Cundy, A. B. & Bahena-Manjarrez, J. L. (2003). Heavy metals in sediment cores from a tropical estuary affected by anthropogenic discharges: Coatzacoalcos estuary, Mexico. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 58(1), 117–126.
- Rozema, J.; Luppens, E. & Broekman, R. (1985). Differential response of salt-marsh species to variation of iron and manganese. *Vegetatio*, 62, 293–301.
- Ruddiman, W. F. (2003). The Anthropogenic Greenhouse Era Began Thousands of Years Ago. *Climatic Change*, 61(3), 261–293.
- Rudnick, R. L. & Gao, S. (2003). The Crust. In *Treatise on Geochemistry*. Elsevier Science, 1–64.

- Salgueiro, T. B. (2002). Desenvolvimento Urbano de Lisboa. *Revista de Estudos Regionais*, 7 – 22.
- Sasaki, A.; Hagimori, Y.; Nakatsubo, T. & Hoshika, A. (2009). Tidal effects on the organic carbon mineralization rate under aerobic conditions in sediments of an intertidal estuary. *Ecological Research*, 24(4), 723–729.
- Scarton, F.; Day, J. W. & Rismondo, A. (1999). Above and belowground production of *Phragmites australis* in the Po Delta, Italy. *Bollettino Del Museo Civico Di Storia Naturale Di Venezia*, 49, 213–222.
- Scarton, F.; Day, J. W. & Rismondo, A. (2002). Primary production and decomposition of *Sarcocornia fruticosa* (L.) Scott and *Phragmites australis* Trin. Ex Steudel in the Po Delta, Italy. *Estuaries*, 25(3), 325–336.
- Scarton, F.; Rismondo, A. & Day, J. W. (1998). Above- and belowground production of *Arthrocnemum fruticosum* in a Venice Lagoon saltmarsh. *Bollettino Del Museo Civico Di Storia Naturale Di Venezia*, 48, 237–245.
- Scheidegger, A.; Lamble, G. & Sparks, D. (1997). Spectroscopic evidence for the formation of mixed-cation hydroxide Ppases upon metal Sorption on Clays and Aluminum Oxides. *Journal of Colloid and Interface Science*, 186(1), 118–28.
- Selinus, O. S. & Esbensen, K. (1995). Separating anthropogenic from natural anomalies in environmental geochemistry. *Journal of Geochemical Exploration*, 55(1-3), 55–66.
- Silva, S. C. (2013). *Metais-traço em sedimentos do reservatório Paiva Castro (Mairiporã- São Paulo): histórico por meio da geocronologia do ²¹⁰Pb, biodisponibilidade e uma proposta para a gestão dos recursos hídricos*. Dissertação de Doutorado, Universidade de São Paulo, 166p..
- Silva, M. H. A. (2000). Aspectos morfológicos e ecofisiológicos de algumas halófitas do sapal da Ria de Aveiro.
- Silvestri, S., & Marani, M. (2004). Salt-marsh vegetation and morphology: basic physiology, modelling and remote sensing observations. In: S. Fagherazzi, M. Marani, & L. K. Blum (Eds.), *The Ecogeomorphology of Tidal Marshes*. Washington, D. C.: American Geophysical Union, 5–25.
- Sousa, M. J. F. (2006). *Contribuição para a caracterização geoambiente dos sapais do estuário Tejo - Aplicação experimental no ensino da geologia*. Dissertação de Mestrado, Universidade Nova de Lisboa, 309p.
- Spencer, K. L.; Cundy, A. B. & Croudace, I. W. (2003). Heavy metal distribution and early-diagenesis in salt marsh sediments from the Medway Estuary, Kent, UK. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 57(1-2), 43–54.
- Stoffers, P.; Glasby, G. P.; Wilson, C. J.; Davis, K. R. & Walter, P. (1986). Heavy metal pollution in Wellington Harbour. *New Zealand Journal of Marine and Freshwater Research*, 20(3), 495–512.
- Sundby, B.; Vale, C.; Caçador, I.; Catarino, F.; Madureira, M.-J. & Caetano, M. (1998). Metal-rich concretions on the roots of salt marsh plants : Mechanism and rate of formation. *Limnology and Oceanography*, 43(2), 245–252.
- Sutherland, R. A. (2000). Bed sediment-associated trace metals in an urban stream, Oahu, Hawaii. *Environmental Geology*, 39(6), 611–627.
- Tajam, J. & Kamal, M. L. (2013). Marine environmental risk assessment of Sungai Kilim, Langkawi, Malaysia: Heavy metal enrichment factors in sediments as assessment indexes. *International Journal of Oceanography*, 2013, 1–6.
- Tanackovic, S. L.; Caetano, M. & Vale, C. (2008). Effect of salt-marsh plants on the mobility of Cr in sediments. *Ciencias Marinas*, 34(3), 363–372.
- Tomlinson, D. L.; Wilson, J. G.; Harris, C. R. & Jeffrey, D. W. (1980). Problems in the assessment of heavy-metal levels in estuaries and the formation of a pollution index. *Helgolander Meeresuntersuchungen*, 33(1-4), 566–575.
- Tribovillard, N.; Algeo, T. J.; Lyons, T. & Riboulleau, A. (2006). Trace metals as paleoredox and paleoproductivity proxies: An update. *Chemical Geology*, 232(1-2), 12–32.
- Vale, C.; Catarino, F. M.; Cortesão, C. & Caçador, M. I. (1990). Presence of metal-rich rhizoconcretions on the roots

of Spartina maritima from the salt marshes of the Tagus Estuary, Portugal. *Science of the Total Environment*, 97-98, 617–626.

Valette-Silver, N. J. (1993). The use of sediment cores to reconstruct historical trends in contamination of estuarine and coastal sediments. *Estuaries*, 16(3), 577.

Vasconcelos, F. M.; Almeida, D. F.; Santos, L., & Moreira, T. T. (2010). Caracterização do potencial de biodisponibilidade de metais (Zn, Cd, Pb, Cu e Ni) em sedimentos de corrente do Rio São Francisco. *Geonomos*, 18(1), 28–32.

Viguri, J. R.; Irabien, M. J.; Yusta, I.; Soto, J.; Gómez, J.; Rodriguez, P.; Martinez-Madrid, M.; Iraben, J. & Coz, A. (2007). Physico-chemical and toxicological characterization of the historic estuarine sediments: a multidisciplinary approach. *Environment International*, 33(4), 436–44.

Wersal, R. M.; Madsen, J. D. & Cheshier, J. C. (2013). Seasonal Biomass and Starch Allocation of Common Reed (Phragmites australis) (Haplotype I) in Southern Alabama, USA. *Invasive Plant Science and Management*, 6(1), 140–146.

Wersin, P.; Höhener, P.; Giovanoli, R. & Stumm, W. (1991). Early diagenetic influences on iron transformations in a freshwater lake sediment. *Chemical Geology*, 90(3-4), 233–252.

Xia, Z.; Waniek, J. J. & Lei, T. (2013). Anthropogenic Fingerprint in Beibu Gulf (South China Sea) Sediments. *Journal of Coastal Research*, (SI 66), 72–90.

Zhang, J. & Liu, C. L. (2002). Riverine composition and estuarine geochemistry of particulate metals in China - Weathering features, anthropogenic impact and chemical fluxes. *Estuarine Coastal and Shelf Science*, 54(6), 1051–1070.

Zwolsman, J. J. G.; Berger, G. W. & Van Eck, G. T. M. (1993). Sediment accumulation rates, historical input, postdepositional mobility and retention of major elements and trace metals in salt marsh sediments of the Scheldt estuary, SW Netherlands. *Marine Chemistry*, 44(1), 73–94.

www.aqualex.org/elearning/marine_environment/english/chap2/chap2-4.html

www.ozcoasts.gov.au/glossary/def_c-d.jsp#decomp

CAPÍTULO V – Estudo dos ambientes intermareais do Estuário do Sado – abordagem à microescala temporal

V.1. INTRODUÇÃO

A zona costeira é caracterizada pela sua dinâmica e heterogeneidade espacial (Meadows *et al.*, 1998); especialmente no domínio intermareal que corresponde à faixa que se desenvolve entre a baixa-mar e a preia-mar de águas-vivas.

Os ambientes intermareais ocorrem em zonas costeiras abaixo do paralelo 70-73° (Bakker, 2012); acima desta latitude não se formam depósitos intermareais devido à presença de gelo durante longos períodos de tempo. Na presente dissertação cinge-se somente à caracterização dos ambientes intermareais de raso de maré e sapal, sendo este último tipo de ambiente essencialmente restrito a latitudes médias a altas (maioritariamente em climas temperados), dando lugar aos mangais nas zonas tropicais e subtropicais (Allen & Pye, 1992; Eisma, 1998; Davidson-Arnott, 2010).

Os sapais e rasos de maré surgem essencialmente em estuários, mas também em lagunas, enseadas costeiras abrigadas e no interior de sistemas ilha-barreira (Allen & Pye, 1992; Allen, 2000; Davidson-Arnott, 2010); sendo ausentes ao longo de litorais rochosos, com exceção das rias (Eisma, 1998). Ou seja, os sedimentos que constituem os ambientes intermareais depositam-se em ambientes de baixo hidrodinamismo e sob a influência das marés, que ao longo do litoral português são do tipo mesomareal e com um regime semidiurno.

Os materiais que constituem os depósitos intermareais podem provir de diversas fontes, mas de um modo geral resultam de uma única fonte situada a uma distância relativamente curta (Eisma, 1998); a natureza dessas fontes sedimentares conjuntamente com o volume de sedimento fornecido vão influenciar as características do substrato (e.g.: mineralogia e textura), os padrões de sedimentação e a potencial taxa de acumulação de sedimento, a acreção vertical, e o desenvolvimento da vegetação (Allen, 2000; Davidson-Arnott, 2010). Nos estuários e deltas os sedimentos intermareais podem provir essencialmente de contributos fluviais, resultantes da erosão e meteorização das litologias aflorantes na respectiva bacia hidrográfica, enquanto em baías e em sistemas de barreira/lagunares podem derivar maioritariamente da erosão da linha de costa e do transporte longilitoral e transversal (Davidson-Arnott, 2010).

Considera-se que a sedimentação que ocorre nestes ambientes morfossedimentares é um processo descontínuo no espaço e no tempo (Reed, 1989), existindo ciclos sazonais de deposição de sedimento em resposta a alterações na hidrologia e no fornecimento de material (Pasternack & Brush, 2001). Assim

sendo, a granulometria do sedimento que se acumula nestes ambientes varia em função do tipo de sedimento disponível e do nível de energético vigente, verificando-se a redução do tamanho das partículas das zonas de alta energia para as zonas mais abrigadas e menos energéticas.

Os ambientes intermareais tendem a exibir uma evidente heterogeneidade espacial e temporal; a acção conjunta do movimento das marés (que expõe de um modo intermitente a superfície destes ambientes morfossedimentares à atmosfera), do vento, das correntes e do *input* fluvial, da qual resulta uma ampla variedade de regimes energéticos a actuar ao longo do domínio intermareal. Consequentemente; verifica-se, a uma curta distância, diferenças assinaláveis nos habitats intermareais e nas respectivas comunidades florísticas e faunísticas (Meadows *et al.* 1998), que permitem diferenciar ambientes morfossedimentares distintos.

V.2. CARACTERIZAÇÃO SUMÁRIA DOS AMBIENTES MORFOSEDIMENTARES INTERMAREAIS – RASO DE MARÉ E SAPAL

No domínio intermareal é possível identificar dois ambientes morfossedimentares distintos – o raso de maré e o sapal, que efectuam a transição entre o meio aquático e o meio terrestre. Do ponto de vista altimétrico os rasos de maré ocupam a zona intermareal entre o nível médio de baixa-mar de águas-mortas (BMAM) e o nível médio de preia-mar de águas-mortas (PMAM) (Gao, 2009). Os sapais surgem acima do nível de PMAM, correspondendo o limite inferior ao início da colonização da superfície por plantas vasculares halófitas; e desenvolvem-se até ao nível médio de preia-mar de águas-vivas (PMAV), sendo frequentemente constrangidos no extremo terrestre por arribas, dunas ou estruturas antrópicas.

Estes dois ambientes intermareais são co-dependentes, exibindo uma relação complexa com intrincadas interacções morfológicas e sedimentológicas; usualmente ocorrem em conjunto, podendo a passagem entre o raso de maré e o sapal ocorrer de um modo subtil, ao longo de uma rampa, ou de forma abrupta, por meio de uma escarpa (Allen & Pye, 1992). Os rasos de maré que ocorrem na ausência de um sapal estão mais propensos a erosão, especialmente nos seus níveis superiores e se as ondas forem reflectidas em arribas ou estruturas de defesa. Por sua vez, o desenvolvimento da maioria dos sapais está dependente da existência de um raso de maré, devido à capacidade deste último em reduzir a energia das ondas e das marés possibilitando a sedimentação e a colonização da vegetação na extremidade terrestre. Porém, os sapais também podem ocorrer sem estarem associados a um raso de maré, mas geralmente encontram-se protegidos por uma outra forma de defesa natural ou artificial. No caso de não existir nenhum tipo de protecção disponível do lado aquático, tendencialmente formar-se-á uma escarpa na frente do sapal que poderá regredir lentamente em direcção a terra. Ou seja, a interdependência destes dois ambientes significa que cada um tem melhor hipótese de sobrevivência se o outro estiver presente.

São sistemas naturalmente dinâmicos que respondem aos factores forçadores costeiros (ondas, marés, correntes, fornecimento de sedimento e ao movimento relativo do nível do médio do mar), conduzindo a ciclos naturais de erosão e acreção que se podem prolongar por décadas ou séculos (Best *et al.*, 2007). Contudo, a maré é o principal agente forçador de ambos os ambientes, por meio de processos de erosão/acreção e com importância no desenvolvimento e manutenção de redes de canais, e na definição da cota máxima até à qual os sapais conseguem acrecionar verticalmente – espaço de acomodação. Verifica-se que durante o período de enchente a água salina/salobra penetra através dos canais enchendo-os gradualmente, transbordando-os e inundando os rasos de maré e sapais adjacentes; após a estufa da preia-mar a água é drenada, primeiro ao longo da superfície do sapal e posteriormente através dos canais de maré até que toda a área intermareal fique novamente exposta. Este fluxo bidireccional da maré resulta no movimento de grandes volumes de sedimento, nutrientes e material orgânico em direcção a terra aquando da enchente, e em direcção ao estuário aquando da vazante.

O valor dos ambientes intermareais baseia-se na respectiva morfologia, na associação florística e faunística existente e no modo como se processa a interacção entre componentes básicos (solo, água, flora e fauna) (Davidson-Arnott *et al.*, 2002; Woodroffe, 2003; Hwang *et al.* 2006), uma vez que:

- constituem áreas de elevada produtividade, exportando nutrientes que são integrados na cadeia alimentar das águas adjacentes (“*outwelling*”);
- fornecem habitat a um elevado número de aves limícolas migratórias e invernantes, funcionando como berçário de diversas espécies de peixes e crustáceos, e providenciando protecção a peixes e invertebrados relativamente aos seus predadores;
- promovem uma acção de defesa costeira no controlo de cheias e erosão e desempenham um papel de amortecedor ao desacelerar a erosão da linha de costa, ao actuarem como barreiras naturais para a protecção das margens, devido à presença da vegetação que cobre as superfícies dos sapais e que dissipa a energia das ondas e das marés que se propagam sobre elas;
- são importantes na conservação do ecossistema, no controlo da poluição, eliminação de contaminantes e manutenção da qualidade da água; e
- possuem um valor estético, recreativo, cultural, comercial e científico considerável.

V.2.A. RASOS DE MARÉ

Os rasos de maré são ambientes não vegetados, cuja largura e extensão estão directamente relacionadas com a amplitude da maré e com a morfologia do ambiente em que se instalam; a sua superfície é frequentemente dissecada por canais, que funcionam como condutas na veiculação de sedimento durante os ciclos de enchente e vazante, e cuja dimensão e densidade dependem da amplitude da maré.

Ou seja, podem variar desde canais pequenos e efémeros, com curto espaçamento entre si, até canais de grandes dimensões e profundos; estes últimos geralmente possuem água durante todo o ciclo de maré, mesmo em condições de marés vivas (Davis Jr & Fitzgerald, 2004).

Os sedimentos que compõe os rasos de maré, bem como os canais existentes, são tipicamente vasa e areia com algumas conchas dispersas, podendo ocorrer elevadas concentrações de bioclastos nos canais. A distribuição granulométrica do sedimento apresenta um padrão geralmente associado à energia física e à posição no raso de maré, mas os bioclastos podem ter diversos tamanhos, uma vez que são autóctones do ambiente (Davis Jr & Fitzgerald, 2004).

A zona inferior do raso de maré, correspondente à base do domínio intermareal, encontra-se predominantemente submersa durante o ciclo de maré; os sedimentos, ao estarem sujeitos à acção das marés e a fortes correntes de maré (nível energético mais elevado) apresentam uma elevada mobilidade. Consequentemente, as vasas tendem a permanecer em suspensão e as areias que constituem a carga de fundo depositam-se, havendo de um modo geral concentração de areia nesta zona do raso de maré, cuja dimensão granulométrica depende do espectro de dimensões de partículas disponíveis no sistema aquático em causa. A deposição das partículas de silte e argila da coluna de água é favorecida aquando da estofa da maré, quando a velocidade de fluxo da maré decaí para zero; todavia, este é um processo que por si só é demasiado lento, mesmo em condições laboratoriais, para que haja o desenvolvimento de extensos rasos de maré vasosos, sendo a deposição de sedimento de granulometria fina facilitada através do processo de agregação de grãos individuais, como é o caso da floculação. Verifica-se que a granulometria do sedimento vai diminuindo em direcção a terra e para o topo do raso de maré, com as vasas a constituir a porção superior deste ambiente (Figura V. 1).

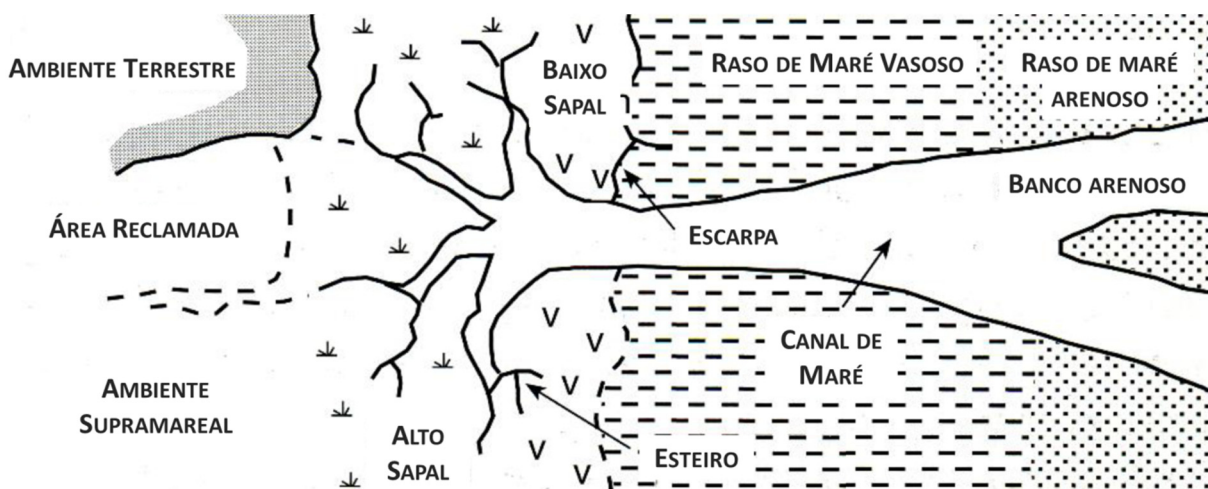


Figura V. 1 – Esquema da sucessão de ambientes ao longo do domínio intermareal (adaptado de Woodroffe, 2003).

V.2.B. SAPAIS

Os sapais constituem ecossistemas vegetados, predominantemente por plantas vasculares, ocupando uma posição altimétrica mais elevada no domínio intermareal. As correntes de maré que fluem ao longo da sua superfície apresentam velocidades inferiores relativamente às experienciadas no raso de maré, que por sua vez dissipa a maior parte da energia das ondas que alcançam o sapal, não ocorrendo uma perturbação significativa dos seus sedimentos superficiais. É este movimento de água relativamente lento, associado um baixo nível de turbulência, que permite a deposição de argilas, siltes e areias finas que se encontram em suspensão na coluna de água.

Ao serem inundados com menor frequência, a sua superfície fica diariamente exposta à atmosfera por um intervalo de tempo suficiente para que ocorra a sua colonização por macrófitas emergentes; como as espécies pioneiras *Salicornia* spp., que suporta imersão duas vezes ao dia (mais de 700 marés ano⁻¹), e a *Spartina* spp., que consegue tolerar até 3h de submersão por maré (Ranwel, 1972). Estas espécies apresentam uma reprodução vegetativa a partir de fragmentos de rizoma ou através do transporte de plântulas por correntes; e uma vez enraizadas, crescem em discretas manchas circulares separadas por sedimento não vegetado, que eventualmente coalescem num pasto contínuo (Sánchez *et al.*, 2001).

A vegetação de sapal consiste num número limitado de espécies halófitas, que toleram repetidos períodos de submersão durante diversas horas, tendo sido identificadas cerca de 40 espécies de plantas superiores nos sapais britânicos, que possuem na sua maioria adaptações morfológicas e fisiológicas que lhes permitem sobreviver às condições ambientais específicas deste ecossistema: crescimento em sedimento instável, elevada salinidade do substrato, imersão/exposição regular em função das marés e sufocamento por deposição de sedimento (Boorman, 2003). Por exemplo, a redução e suculência das folhas, a osmose intra-celular e o revestimento por pêlos secretores de sal são algumas das estratégias que ostentam de modo a superar a secura fisiológica causada pela elevada salinidade do meio (Ranwell, 1972). Cada espécie halófita possui uma tolerância à submersão pela maré e uma resistência diferencial ao cloreto de sódio característica, de tal modo que o estabelecimento da vegetação ao longo do ambiente de sapal se efectua de um modo sequencial em função do grau de inundação e da salinidade do meio, gerando-se uma zonation distinta do coberto vegetal que permite subdividir este ambiente em baixo e alto sapal.

As plantas que ocupam o baixo sapal, que se estende entre o nível médio de preia-mar de águas-mortas (PMAM) e o nível médio de preia-mar (PMM), encontram-se imersas na maioria das marés e por intervalos de tempo até seis ou mais horas; no alto sapal, compreendido entre o nível médio de preia-mar (PMM) e o nível médio de preia-mar de águas-vivas (PMAV), a vegetação somente é imersa durante curtos períodos de tempo em situação de marés-vivas ou umas poucas vezes ao ano na sua zona superior durante marés astronómicas extremas e/ou fenómenos de *storm surge*. Chapman (1960, *in* Ranwel, 1972) verificou que o baixo sapal geralmente experiencia mais de 360 imersões por ano, nunca

excedendo 9 dias consecutivos; e o alto sapal é sujeito a um número inferior de imersões anuais, apresentando um período mínimo de exposição contínua que excede os 10 dias. Devido ao elevado *stress* ambiental, o baixo sapal engloba um reduzido número de espécies de plantas, que se encontram intercaladas com áreas de vasa não vegetadas, sendo frequentemente dominado por uma ou duas espécies (Davidson-Arnott, 2010); enquanto o alto sapal exibe uma maior diversidade vegetal, enumerando-se a título de exemplo a *Atriplex portulacoides* (*Halimione portulacoides* syn.), *Aster tripolium*, *Puccinellia marítima* e a *Salicornia ramosissima*.

A interacção entre o fluxo da maré e a vegetação halófita promove a deposição do sedimento fornecido à plataforma intermareal durante a inundação da maré, havendo uma redução notória da energia das ondas incidentes ao longo das primeiras dezenas de metros de coberto vegetal, embora a quantidade de dissipação de energia dependa da distribuição da vegetação pioneira (Bouma *et al.*, 2007). A fricção adicional associada à presença de um coberto vegetal faz com que as áreas de sapal funcionem como dissipadores altamente eficientes da energia das marés e das ondas (Neumeier & Amos, 2006); ao modificar as forças hidrodinâmicas das ondas e correntes de maré, a vegetação de sapal promove a captura física do material particulado que entra neste sistema e fomenta a deposição de sedimento, assim como mitiga a possibilidade de erosão do sedimento ao reduzir a ressuspensão do material depositado (Allen & Pye, 1992; Boorman, 2003). Esta interacção positiva entre o crescimento de plantas pioneiras e sedimentação resulta na acreção do sapal (Thompson, 1991), e se as partículas não forem ressuspensas pela acção das ondas ou correntes ocorre um aumento altimétrico da superfície do sapal, resultando no decréscimo do número e duração das inundações promovidas pela maré.

A deposição de sedimento no sapal depende da morfologia e elevação do sapal, velocidade da água, regime de inundação, tempo de retenção da água, área vegetada e características da vegetação colonizadora (e.g. densidade dos caules) (Leonard & Luther, 1995; Pasternack & Brush, 2001), verificando-se uma sedimentologia típica, caracterizada pela diminuição da dimensão média da granulometria dos sedimentos depositados em direcção a terra, e pelo incremento de partículas da classe dos siltes e argilas com o aumento da distância ao meio aquático. Esta gradação granulométrica resulta da diminuição da velocidade de fluxo da maré consoante esta se propaga ao longo da zona intermareal; simultaneamente existe uma redução gradual da concentração de material em suspensão consoante se vai subindo na zona intermareal em resultado da deposição do sedimento. Assim sendo, a acumulação de sedimento no baixo sapal processa-se a uma taxa superior à que se verifica no alto sapal, que adicionalmente está sujeito a menos inundações das marés e consequentemente a um menor fornecimento de sedimento.

A sedimentação nos sapais pode variar entre predominantemente organogénica, resultando principalmente da acumulação subterrânea de material orgânico associado ao coberto vegetal, que poderá produzir espessas camadas de turfa, a predominantemente minerogénica devido à acumulação

dos sedimentos finos que se depositam na superfície do sapal (Allen, 2000). Contudo, a conjugação da deposição de sedimento com a acumulação de material orgânico autóctone contribui para a acreção vertical necessária para que estes ambientes acompanhem a subida do nível do mar ao manter a elevação da superfície relativamente aos rios adjacentes (Olde Venterink *et al.*, 2006)

Em simultâneo com a captura dos sólidos em suspensão (e.g. sedimento e matéria orgânica), que entram nos ambientes intermareais por escorrência superficial ou com o afluxo de água dos corpos aquosos associados, também ocorre a retenção de contaminantes (e.g. metais vestigiais), promovendo a melhoria da qualidade da água a jusante. Ou seja, os sapais funcionam como sumidouros de metais vestigiais, e os sedimentos que os constituem podem exibir concentrações em metais vestigiais que excedem entre três a cinco ordens de magnitude os teores desses mesmos metais na água sobrejacente. Os sedimentos intermareais acumulados nas proximidades de áreas urbanas e industriais que podem conter uma acumulação potencialmente significativa destes elementos. Porém, os sedimentos intermareais também podem eventualmente actuar como fonte de contaminação, se os metais vestigiais acumulados forem libertados para o ecossistema adjacente, degradando a qualidade dos recursos ecológicos; logo, a biodisponibilidade de uma fracção mínima de um determinado metal no sedimento assume uma importância ecológica considerável, especialmente no caso de alguns organismos detritívoros e filtradores. Este é um dos motivos pelo qual a contaminação dos sedimentos intermareais é uma das principais preocupações ambientais nos sistemas estuarinos (Long, 2000) e que conduziu a nível mundial à implementação de leis regulatórias, que contribuem para a redução da entrada de contaminantes provenientes de fontes pontuais, e ao estabelecimento de programas de monitorização da qualidade dos sedimentos que servem como ferramenta de monitorização dos contributos antropogénicos.

Um dos maiores problemas aquando da descrição da distribuição de metais vestigiais em ambientes aquáticos é que os seus teores são passíveis de variar a diferentes escalas temporais, e mais importante, é que esta variabilidade será diferente consoante o tipo de ambiente sedimentar (Balls *et al.*, 1997; Birch *et al.*, 2001a). O ciclo dos metais presentes nos sedimentos é ditado pelos efeitos da maré, que controlam a variedade de factores físicos e químicos, tais como o potencial redox, o pH, a temperatura, a salinidade, a distribuição e dimensão das partículas, a zonation da vegetação, o teor em matéria orgânica do sedimento; estes por sua vez geram uma elevada variabilidade espacial e temporal do respectivo conteúdo metálico, que é agravada pelas diferenças no tipo e grau de contributo metálico antropogénico de metal via fluvial, marinha e atmosférica, entre outros factores. Assim sendo, podem ocorrer variações dos parâmetros analisados inclusive no interior de áreas aparentemente homogéneas, e esta é susceptível de aumentar consoante a natureza do ambiente sedimentar se torna mais complexa (Mayer & Fink, 1980 *in* Birch *et al.*, 2001a). Morrissey *et al.* (1994a, *in* Birch *et al.*, 2001a) observaram variações numa área homogénea de sedimento com somente 2 m de diâmetro e entre duas áreas distanciadas

10 m, concluindo que sem uma replicação a uma escala apropriada, comparações entre áreas podem ser confundidas com variações no interior de cada área.

Porém, na impossibilidade de se conseguir amostrar todo um domínio intermareal, os dados têm que ser reunidos através de uma porção de amostras que o caracterizem, e posteriormente generalizados. Assim sendo, a estratégia de amostragem tem que ter em conta o objectivo do estudo de modo a estabelecer-se uma amostragem representativa e estatisticamente válida de toda a área, tendo em conta o tempo, energia, recursos humanos e equipamento envolvidos. O objectivo de uma amostragem representativa é a recolha de amostras que forneçam resultados analíticos que retratem com precisão as condições do local num determinado período de tempo. Resumindo, o número de amostras a recolher resulta de um balanço entre a obtenção de uma representação estatisticamente válida, e o tempo, energia, custo, equipamento e disponibilidade de acesso.

IV.3. CARACTERIZAÇÃO DAS PRINCIPAIS ÁREAS INTERMAREAIS DO ESTUÁRIO DO SADO

O estuário do Sado é considerado uma das zonas húmidas mais importantes de Portugal e uma zona húmida de importância internacional no âmbito da Convenção de Ramsar; no seu domínio interno desenvolvem-se vastas áreas de raso de maré e de sapal no domínio intermareal em resultado da deposição de sedimentos de origem fluvio-marinha, destacando-se quatro áreas principais que são seguidamente descritas de modo sucinto.

O efeito de abrigo da restinga de Tróia, que confere condições de baixo hidrodinamismo ao estuário do Sado, permitiu o desenvolvimento de uma franja de sapal e de raso de maré a marginar a Lagoa da Caldeira e o seu bordo interior, entre a zona da Malha da Costa e a Comporta – Sapal da Malha da Costa. A sul da Comporta, ao longo de todo o canal correspondente à inflexão que a ribeira do Carvalhal sofreu em resultado do crescimento da restinga de Tróia de sul para norte, toda a área de raso de maré, sapal e planície aluvial foi conquistada para práticas agrícolas, com maior ênfase para a orizicultura (Figura V. 2). O Sapal da Carrasqueira corresponde a uma vasta área intermareal, cuja acumulação de material ocorre ao abrigo da restinga de Tróia, apresentando uma configuração triangular, que possivelmente é influenciada pela existência do Canal da Comporta (Figura V. 3). Ao longo das margens do Canal de Águas de Moura (ou da Marateca) também se desenvolvem estes ambientes intermareais, encontrando-se abrigados da agitação estuarina pela Península da Mitrena; destaca-se as manchas que se desenvolvem na orla meridional desta península até ao Pontal, prolongando-se até à Gâmbia. Contudo também surgem sobre os bancos arenosos axiais deste esteiro, nos locais de menor energia, tendendo a ligar-se às áreas intermareais, na margem leste, entre Zambujal e Pinheiro (Moreira, 1987). A ocorrência destes ambientes também se estende para montante do estuário, estando presentes ao longo do canal de

Alcácer do Sal até montante da localidade que lhe confere o nome; porém estas áreas encontram-se maioritariamente ocupadas por salinas e arrozais (Figura V. 4).



Figura V. 2 – Vista para Sul do Canal da Comporta, observando-se a passagem de uma zona de raso de maré e sapal para uma extensa área de arrozal (portugalfotografiaaerea.blogspot.pt/).



Figura V. 3 – Vista para Nordeste a partir do Canal da Comporta, verificando-se que o Sapal da Carrasqueira se inicia na sua margem direita e se encontra intensamente artificializado (portugalfotografiaaerea.blogspot.pt/).



Figura V. 4 – Vista aérea do estuário do Sado na zona de Alcácer do Sal, sendo possível observar as áreas de sapal artificializadas, para práticas agrícolas, limitadas por uma estreita faixa de sapal natural (portugalfotografiaaerea.blogspot.pt/).

De acordo com Moreira (1987) os ambientes intermareais do estuário do Sado desenvolvem-se até uma cota máxima de 2 m (n.m.m.) (limite superior do alto sapal); encostados a formações dunares e depósitos fluviais, ou, na margem direita do estuário, acostados às arribas talhadas nos arenitos pliocénicos. Porém o alto sapal, que apresenta uma superfície plana recortada por uma rede dendrítico-anastomosada de canais de maré de profundidade variável, pode atingir no seu limite interno cotas mais elevadas devido à escorrência de materiais provenientes da margem. Ou seja, é frequente que o alto sapal surja sob a forma de manchas descontínuas de topo tabular ou modelado por pequenas depressões de acumulação de água. O baixo sapal, que ocorre entre o nível médio de preia-mar de águas mortas e o de águas vivas, surge em continuidade com o alto sapal em áreas em que o balanço morfogénico for positivo; se pelo contrário o balanço morfogénico for negativo, forma-se um degrau topográfico – *escarpa de erosão*, até 1,5 m de altura. No primeiro caso, o baixo sapal constitui uma faixa estreita onde se encaixam os canais de maré, e o perfil do sapal é convexo; no segundo caso irá constituir pequenos retalhos dispersos no raso de maré, que corresponde a uma vasta planície plana, desprovida de plantas superiores, abaixo da preia-mar de águas mortas. O Sapal da Carrasqueira é um dos locais onde ocorre a transição abrupta entre o alto sapal aplanado e vegetado por *Sarcocornia fruticosa* e *Haliminoide portulacoides* e o raso de maré não vegetado, materializado por escarpas com cerca de 60 cm de altura (Figura V. 5); ocorrendo esporadicamente pequenas manchas de baixo sapal, colonizadas por *Spartina maritima* (Ferreira, 2007).



Figura V. 5 – Comparação da morfologia do ambiente de sapal na área adjacente ao cais palafítico do Sapal da Carrasqueira em 2008 (A e B) e 2013 (C).

No presente capítulo pretende-se efectuar uma caracterização sedimentológica e geoquímica à microescala-temporal das áreas intermareais do estuário do Sado previamente descritas – Sapal de Alcácer do Sal, Sapal da Carrasqueira, Sapal do Faralhão e Sapal da Malha da Costa, de montante para jusante. A caracterização dos ambientes intermareais do Estuário do Sado na presente dissertação baseia-se na amostragem ao longo de transectos perpendiculares à linha de costa, e os dados obtidos generalizados para a restante área; esta abordagem tem sido aplicada em vários estuários da costa ocidental portuguesa (e.g.: Cardoso, 2008; Moreno *et al.*, 2005; Fatela *et al.*, 2009). A escolha da localização do perfil foi efectuada de acordo com a decisão da equipa de amostragem, como sendo um perfil considerado característico do domínio intermareal da área em estudo; a escolha do número e localização das amostras obtidas, representativas dos ambientes de raso de maré, baixo e alto sapal, tiveram em conta a morfologia e extensão dos mesmos. Como também se pretende verificar se ocorrem variações significativas dos parâmetros sedimentológicos e geoquímicos estudados entre duas estações do ano distintas (Primavera e Outono), o estabelecimento e recolocação de um perfil é mais fácil comparativamente a uma grelha completa, tendo-se deixado estacas nos pontos de amostragem para que estes fossem facilmente identificáveis na campanha de amostragem posterior. Porém, tornou-se imperativo proceder-se à avaliação da variabilidade espacial dos parâmetros sedimentológicos e geoquímicos analisados, ao nível métrico, por meio do estudo de amostras recolhidas ao longo de uma malha de amostragem (CAR-M) (amostragem em grelha) para identificar quais as variáveis que podem ser extrapoláveis para a restante área. A amostragem em grelha é um tipo de amostragem sistemática, cuja distribuição uniforme de pontos de amostragem fornece uma boa cobertura da área em estudo, permitindo delinear a extensão de contaminantes e definir os gradientes de concentração dos mesmos.

V.4. CARACTERIZAÇÃO À MICROESCALA TEMPORAL DA SEDIMENTAÇÃO DAS PRINCIPAIS ÁREAS INTERMAREAIS DO ESTUÁRIO DO SADO

O presente subcapítulo incide na avaliação da distribuição espacial e da variação sazonal dos parâmetros sedimentológicos e geoquímicos que caracterizam os sedimentos dos ambientes morfossedimentares das principais áreas intermareais do estuário do Sado – Sapal de Alcácer do Sal, Sapal do Faralhão, Sapal da Carrasqueira e Sapal da Malha da Costa. A presente análise baseia-se no estudo sedimentológico e geoquímico de amostras de sedimento superficial recolhidas, ao longo de um perfil desde o raso de maré até ao alto sapal em duas estações do ano distintas (Outono de 2005 e Primavera de 2006) (ver Capítulo III), sendo o número total de amostras por perfil variável, e em função da extensão de cada domínio morfossedimentar (raso de maré, baixo e alto sapal).

Os dados sedimentológicos e geoquímicos de 66 amostras de sedimento superficial recolhidas ao longo de cada perfil representativo dos ambientes intermareais dos Sapais da Malha da Costa (TRO-S, 11 amostras), Carrasqueira (CAR-S, 8 amostras), Faralhão (FAR-S, 8 amostras) e Alcácer do Sal (ALC-S, 6

amostras), em duas campanhas de amostragem (Outono de 2005 e Primavera de 2006), encontram-se sintetizados nas Figura V. 6 a 69 e nos Anexos IV. 1 a 12.

V.4.A. CARACTERIZAÇÃO SEDIMENTOLÓGICA

Do ponto de vista textural, constata-se que os sedimentos recolhidos ao longo do perfil ALC-S apresentam homogeneidade, independentemente da estação do ano em que foram amostrados, exibindo uma fracção grosseira que não excede 2,5 % (Figura V. 6 e Tabela V. 1 e 2), são classificados como vasas que se inserem nas classes D-III e IV do diagrama ternário de Pejrup (Figura V. 7) o que indica que se depositaram num ambiente de hidrodinamismo elevado. A distribuição granulométrica da fracção fina dos sedimentos recolhidos no Outono de 2005 é maioritariamente caracterizada pela ocorrência de bimodalidade, sendo a principal classe modal variável; contudo, nos sedimentos decorrentes da campanha de amostragem seguinte a moda da distribuição granulométrica da fracção fina corresponde à classe granulométrica dos siltes finos (diâmetro das partículas entre 4 a 8 μm), embora também se verifiquem algumas situações de bimodalidade em função da proporção de partículas da dimensão das argilas (<2 μm) apesar desta classe granulométrica ser 3,6 a 4,5 vezes inferior à percentagem de siltes (partículas de dimensão de 2 a 63 μm) (Figura V. 8 e Anexos IV. 1 e 2). De um modo geral, para ambas as campanhas de amostragem, a mediana da distribuição granulométrica da componente fina (i.e. das partículas de diâmetro <63 μm) varia entre 5,0 e 6,8 μm (siltes finos); porém, se o diâmetro médio for avaliado com base na superfície específica das partículas – diâmetro médio de Sauter, o seu valor decai para 2,5 – 3,3 μm (siltes muito finos) em resultado da classe granulométrica <2 μm corresponder a 18 – 25 % da fracção fina. Estes sedimentos de granulometria fina são caracterizados por teores em matéria orgânica elevados, que tendem a ser constantes ao longo do perfil e entre campanhas de amostragem (10 a 12 %); o sedimento correspondente à amostra P5 (alto sapal) destaca-se ao exibir teores ligeiramente mais elevados de 14 %, no Outono de 2005, e de 16 %, na Primavera de 2006 (Figura V. 6 e Tabela V. 1 e 2). Estes sedimentos superficiais são caracterizados pela ausência de carbonato de cálcio (Figura V. 6 e Tabela V. 1 e 2). O potencial hidrogeniónico dos sedimentos amostrados em Outubro de 2005 tende a variar entre 7,2 a 7,5, conferindo-lhes um carácter neutro; contudo a amostra P6 corresponde a uma vasa ácida (pH = 4,9) (Figura V. 6 e Tabela V. 1); relativamente à amostragem efectuada na Primavera de 2006, os sedimentos exibem um carácter mais ácido comparativamente à campanha de amostragem anterior, exibindo valores de pH entre 3,5 (hiperácido) e 5,9 (subácido) (Figura V. 6 e Tabela V.2). Analisando a variação do teor em água ao longo do perfil ALC-S encontra-se patente na Primavera de 2006 um decréscimo deste parâmetro do raso de maré em direcção ao alto sapal, de 145 para 31 % (Figura V. 6 e Tabela V.2), facto que se encontra directamente associado ao tempo de submersão dos sedimentos em função do movimento semi-diurno das marés. Também se verifica esta tendência na campanha de amostragem do Outono de 2005 (Figura

V. 6 e Tabela V. 1), especialmente desde a estação P3 até à P6, havendo uma redução do teor em água dos sedimentos de 168 para 55 %. De um modo geral, os sedimentos amostrados no Outono de 2005 exibem teores em água superiores aos dos sedimentos amostrados posteriormente, o que poderá estar associado ao nível da maré e às condições meteorológicas no momento da amostragem. O sedimento recolhido na estação P6 situa-se numa posição altimétrica mais elevada (2,7 m acima do n.m.m.), que de acordo com a figura III. 3 se situa acima do nível máximo de preia-mar, colocando esta amostra numa posição do domínio terrestre e justificando os baixos teores em água. O valor de 23 % obtido para amostra recolhida na estação P2 no Outono de 2005, deverá possivelmente resultar de algum erro durante o transporte, armazenamento ou processamento do dito sedimento.

No Sapal do Faralhão, os sedimentos recolhidos ao longo do perfil FAR-S tendem a exibir um carácter vasoso e apresentam características granulométricas que indicam que foram depositados em ambientes de elevado hidrodinamismo – Classes C-III e IV e D-III e IV do diagrama ternário de Pejrup (Figura V. 9 e 7 e Tabela V. 3 e 4), uma vez que as partículas de dimensão $<63\ \mu\text{m}$ são maioritariamente da dimensão dos siltes (75 – 92 %; classe modal: 4 – 8 μm (siltes finos), excepto na amostra P8 (classe modal: 8 – 16 μm (siltes médios))) (Figura V. 10 e Anexos IV. 3 e 4). As amostras correspondentes ao raso de maré (amostras P0, P2 e P3) correspondem a vasas com teores elevados em matéria orgânica (Outono de 2005: 1,8 a 2,9 % de partículas $>63\ \mu\text{m}$ e teor em MO de 11,0 a 13,2 %; Primavera de 2006: 2,6 a 3,1 % de partículas $>63\ \mu\text{m}$ e teor em M.O de 11,5 a 12,3 %)(Figura V. 9 e Tabela V. 3 e 4). A amostra P1 exibe 87,6 e 85,3% de partículas grosseiras, respectivamente; porém, estas incluem fragmentos de cerâmica (e.g.: tijolo), cuja dimensão é superior a 1,0 ϕ (0,50 mm) (Figura V. 11 e 12 e Anexo IV. 9). Os sedimentos amostrados em Outubro de 2005 que caracterizam o baixo e o alto sapal do Faralhão (amostras P4 a P7) são vasas ligeiramente arenosas (6,9 a 21,7 % de partículas $>63\ \mu\text{m}$) com teores em M.O. entre 10,5 e 17,0 % (Figura V. 9 e Tabela V. 3). Na Primavera de 2006, devido à presença de uma componente arenosa de 56,7%, o sedimento proveniente do baixo sapal (amostra P4) é uma areia média vasosa, cuja fracção grosseira é dominada por partículas com diâmetro entre 1 e 0,5 ϕ (0,50 a 0,71 mm, 50,2 %) (Figura V. 13 e Anexo IV. 9), e com uma componente de M.O. de 4,4 %; e os sedimentos que compõem o alto sapal variam entre vasas e vasas ligeiramente arenosas (4,6 a 19,5 % de partículas $>63\ \mu\text{m}$) com teores em M.O. de ~16 %. Em ambas as campanhas de amostragem o teor máximo em M.O. surge no sedimento recolhido na estação P6 em ambiente de alto sapal. A amostra resultante da amostragem do Outono de 2005 que possui CaCO_3 foi recolhida na estação P1 e exibe um teor de 3,9 % (Tabela V. 3); enquanto na Primavera de 2006 o sedimento proveniente das estações P1 e P4 apresenta teores em CaCO_3 de 11,2 e 3,4 % (Tabela V.4), respectivamente. Nas amostras de raso de maré (estação P1) e de baixo sapal (estação P4) o teor em CaCO_3 reflecte a presença de fragmentos de bioclastos de bivalves, e na amostra do alto sapal (estação P7) esta componente do sedimento está associada à existência de gastrópodes de pequena dimensão. Apesar do potencial hidrogeniónico dos sedimentos

recolhidos no Outono de 2005 variar entre 6,8 e 8,2 (i.e. de neutro a subalcalino), este valor tende a ser relativamente constante ao longo do perfil FAR-S comparativamente aos valores deste parâmetro físico-químico na Primavera de 2006 (pH = 5,3 a 8,0, sedimentos ácidos a subalcalinos) (Figura V. 9 e 7 e Tabela V. 3 e 4). A amostra P1, quer no Outono de 2005 como na Primavera de 2006, é a que exhibe sempre um carácter mais alcalino, com valores de pH de 8,2 e 8,0, respectivamente, eventualmente por influência da presença dos fragmentos de cerâmica. O teor em água dos sedimentos recolhidos no Outono de 2005 é de um modo geral superior a 100 %, alcançando um valor máximo de 151% na estação P3 (raso de maré) (Figura V. 9 e 7 e Tabela V. 3). Na amostragem da Primavera de 2006 os sedimentos do raso de maré são os que exibem os teores mais elevados, embora haja um decréscimo entre a estação P0 (200,7 %) e a estação P3 (105,8 %), enquanto nos sedimentos de ambiente de sapal o teor em água é de 62,5 a 92,6 % (Figura V. 9 e Tabela V. 4). Também em termos do teor em água a amostra P1 destaca-se das restantes, em qualquer das campanhas de amostragem, devido ao baixo teor em água (25,5 % no Outono de 2005, 36,2 % na Primavera de 2006) em resultado da textura mais grosseira do sedimento.

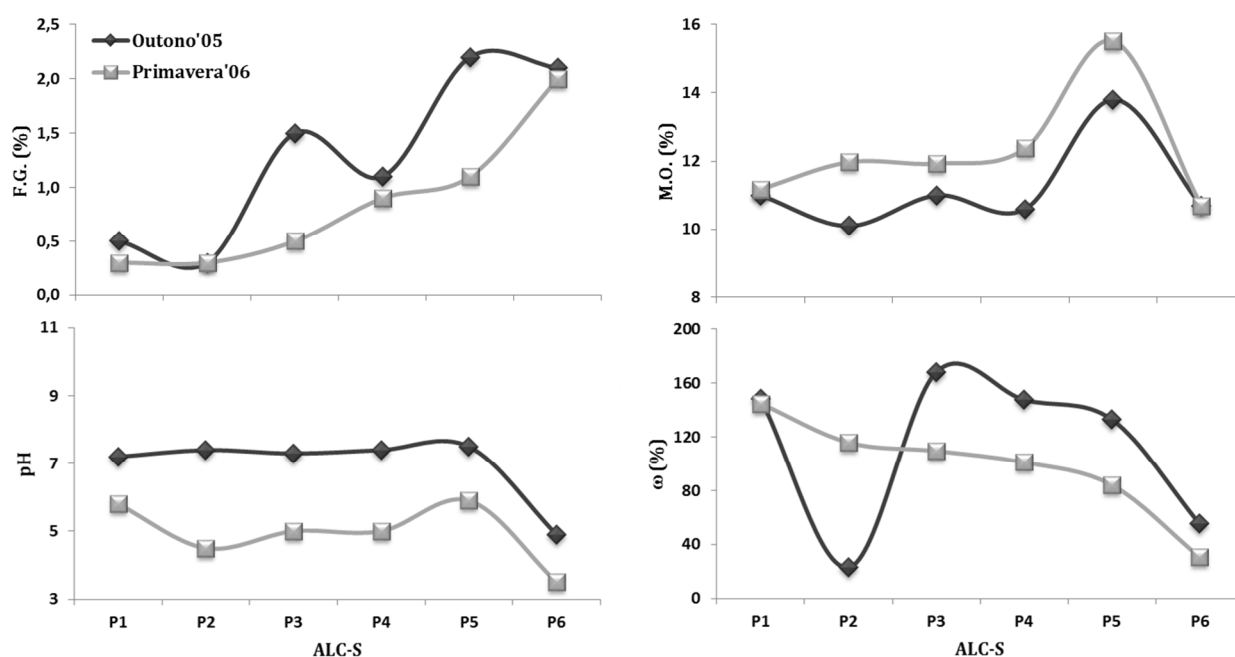


Figura V. 6 – Variação espacial dos parâmetros sedimentológicos – fracção grosseira (F.G.), teormatéria orgânica (M.O.), potencial hidrogeniónico (pH) e teor em água (ω), dos sedimentos intermareais amostrados no Sapal de Alcácer do Sal ao longo do perfil ALC-S.

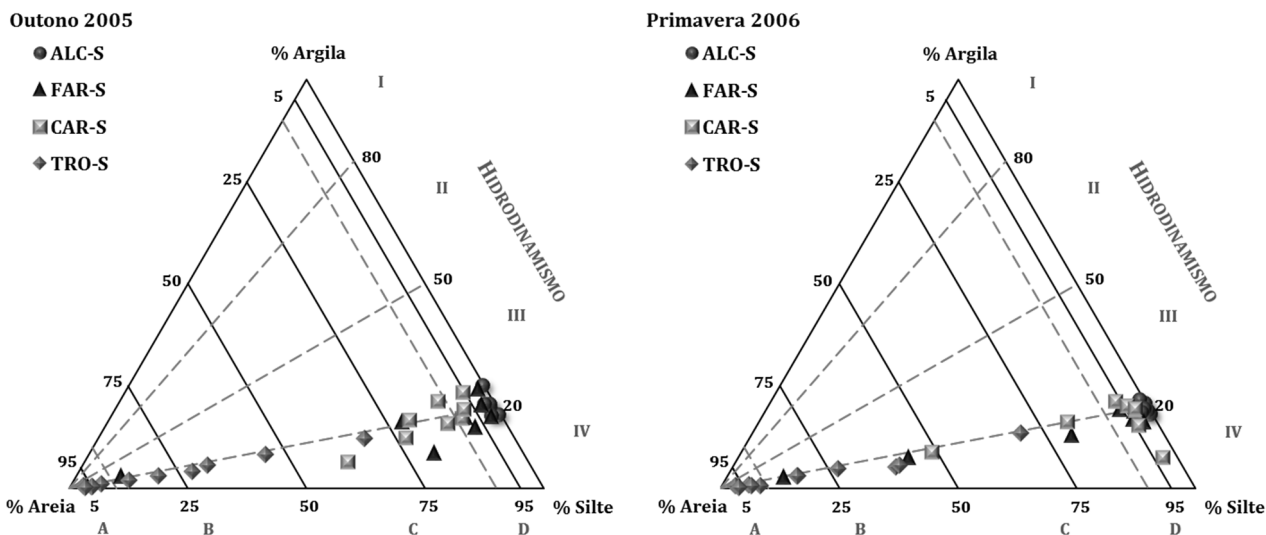


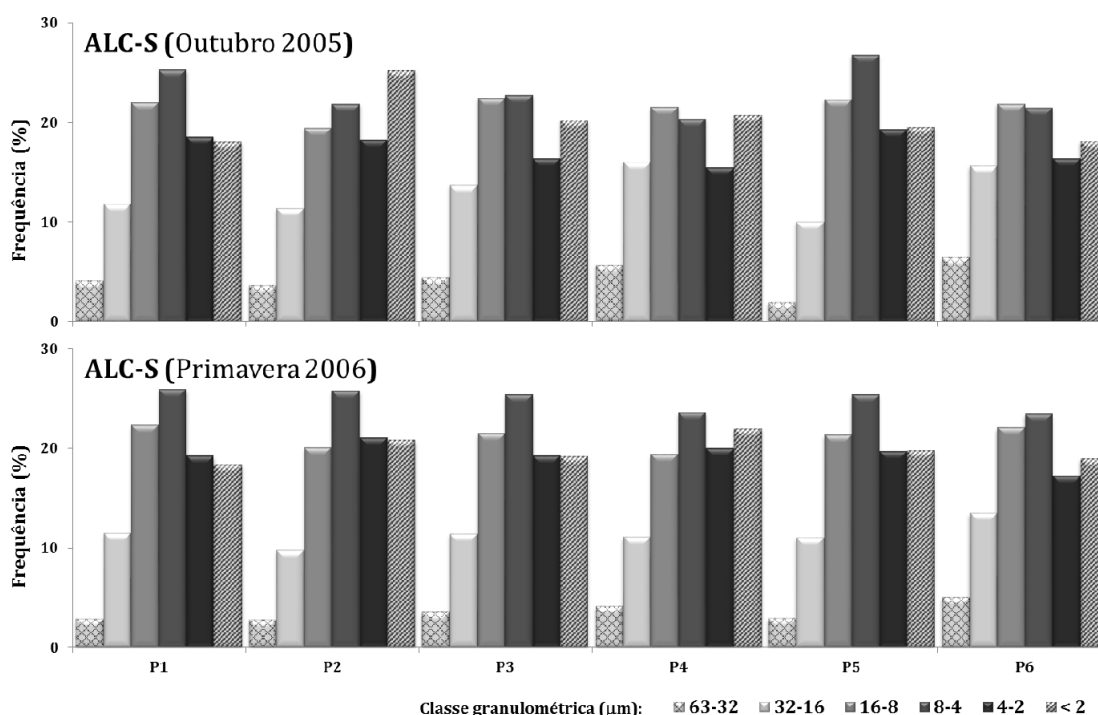
Figura V. 7 – Classificação textural (linhas contínuas) e das condições hidrodinâmicas do meio deposicional (linhas a tracejado) dos sedimentos intermareais superficiais das principais áreas intermareais do estuário do Sado, em função do rácio areia/vasa proposto por Flemming (2000) e Pejrup (1988), respectivamente.

Tabela V. 1 – Parâmetros sedimentológicos e geoquímicos analisados nos sedimentos superficiais recolhidos ao longo do domínio intermareal do Sapal de Alcácer do Sal (perfil ALC-S) no Outono de 2005 (*n.d.* – não determinado).

FAR-S OUT'05	Raso de Maré P1	Baixo Sapal P2	P3	Alto Sapal			Mínimo	Máximo
				P4	P5	P6		
F.G. (%)	0,5	0,3	1,5	1,1	2,2	2,1	0,3	2,2
M.O. (%)	11,0	10,1	11,0	10,6	13,8	10,7	10,1	13,8
CaCO ₃ (%)	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>	-	-
pH	7,2	7,4	7,3	7,4	7,5	4,9	4,9	7,5
ω (%)	148,0	23,0	168,1	147,6	133,0	55,2	23,0	168,1
Al (%)	8,7	8,7	8,6	8,5	8,3	8,4	8,3	8,7
Si (%)	27,8	27,9	27,7	27,8	27,5	28,0	27,5	28,0
Ca (%)	0,43	0,40	0,42	0,40	0,45	0,39	0,39	0,45
Sr (mg kg ⁻¹)	99	103	107	109	116	98	98	116
K (%)	1,9	1,9	1,9	1,9	1,8	1,9	1,8	1,9
Ti (%)	0,54	0,53	0,53	0,54	0,52	0,57	0,52	0,57
Mn (%)	0,15	0,17	0,20	0,18	0,17	0,18	0,15	0,20
Fe (%)	6,2	6,4	6,4	6,4	6,2	6,4	6,2	6,4
S (mg kg ⁻¹)	4600	3300	3300	3000	2800	2400	2400	4600
Cl (mg kg ⁻¹)	2400	1300	2100	2100	1800	359	359	2400
Br (mg kg ⁻¹)	35	35	39	49	111	46	35	111
Cr (mg kg ⁻¹)	112	128	118	124	117	124	112	128
Ni (mg kg ⁻¹)	51	53	54	55	53	53	51	55
Cu (mg kg ⁻¹)	104	102	98	103	102	94	94	104
Zn (mg kg ⁻¹)	551	542	528	544	579	574	528	579
Pb (mg kg ⁻¹)	55	53	50	57	55	43	43	57

Tabela V. 2 – Parâmetros sedimentológicos e geoquímicos analisados nos sedimentos superficiais recolhidos ao longo do domínio intermareal do Sapal de Alcácer do Sal (perfil ALC-S) na Primavera de 2006 (*n.d.* – não determinado).

FAR-S PRIM'06	Raso de Maré P1	Baixo Sapal P2 P3	Alto Sapal P4 P5 P6	Mínimo	Máximo
F.G. (%)	0,3	0,3 0,5	0,9 1,1 2,0	0,3	2
M.O. (%)	11,2	12,0 11,9	12,4 15,5 10,7	10,7	15,51
CaCO ₃ (%)	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i> <i>n.d.</i>	<i>n.d.</i> <i>n.d.</i> <i>n.d.</i>	-	-
pH	5,8	4,5 5	5 5,9 3,5	3,5	5,9
ω (%)	144,8	115,8 109,5	101,1 84,1 30,6	30,6	144,8
Al (%)	8,6	8,7 8,7	8,5 8,1 8,7	8,1	8,7
Si (%)	28,0	28,1 28,3	27,9 26,9 27,9	26,88	28,3
Ca (%)	0,41	0,39 0,40	0,40 0,45 0,41	0,39	0,45
Sr (mg kg ⁻¹)	91	100 104	103 113 93	91	113
K (%)	1,9	1,9 1,9	1,8 1,8 1,9	1,8	1,9
Ti (%)	0,54	0,54 0,55	0,53 0,51 0,62	0,51	0,62
Mn (%)	0,21	0,2 0,19	0,19 0,18 0,08	0,08	0,21
Fe (%)	6,7	6,5 6,5	6,4 6,2 6,4	6,2	6,7
S (mg kg ⁻¹)	4300	2700 2500	2600 2700 4700	2500	4700
Cl (mg kg ⁻¹)	2200	2000 1300	1000 3400 217	217	3400
Br (mg kg ⁻¹)	36	35 38	46 118 10	10	118
Cr (mg kg ⁻¹)	137	126 123	128 124 109	109	137
Ni (mg kg ⁻¹)	52	51 51	57 52 39	39	57
Cu (mg kg ⁻¹)	102	104 102	102 103 56	56	104
Zn (mg kg ⁻¹)	509	586 561	566 582 122	122	586
Pb (mg kg ⁻¹)	61	58 53	55 46 35	35	61

**Figura V. 8** – Representação gráfica (histograma) das classes dimensionais da fracção fina (partículas de dimensão <63 μm) dos sedimentos superficiais recolhidos ao longo do domínio intermareal do Sapal de Alcácer do Sal (perfil ALC-S) em ambas as campanhas de amostragem.

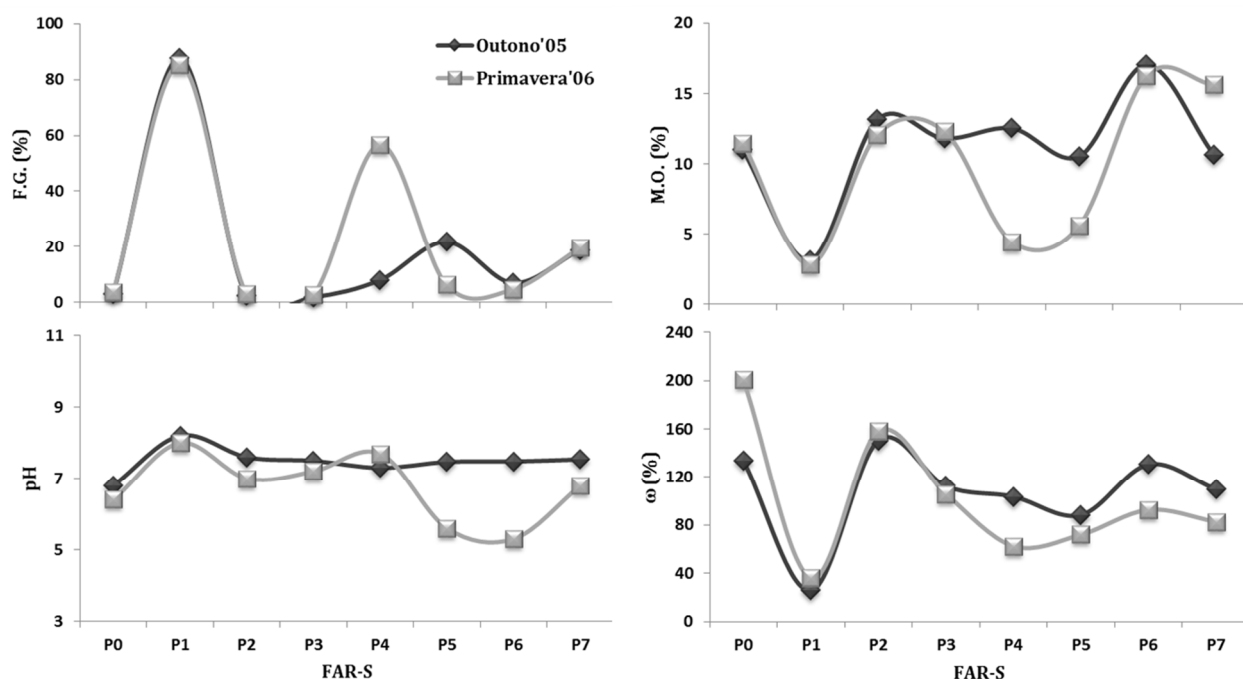


Figura V. 9 – Variação espacial dos parâmetros sedimentológicos – fracção grosseira (F.G.), teor em matéria orgânica (M.O.), potencial hidrogeniónico (pH) e teor em água (ω), nos sedimentos superficiais intermareais amostrados no Sapal do Faralhão ao longo do perfil FAR-S.

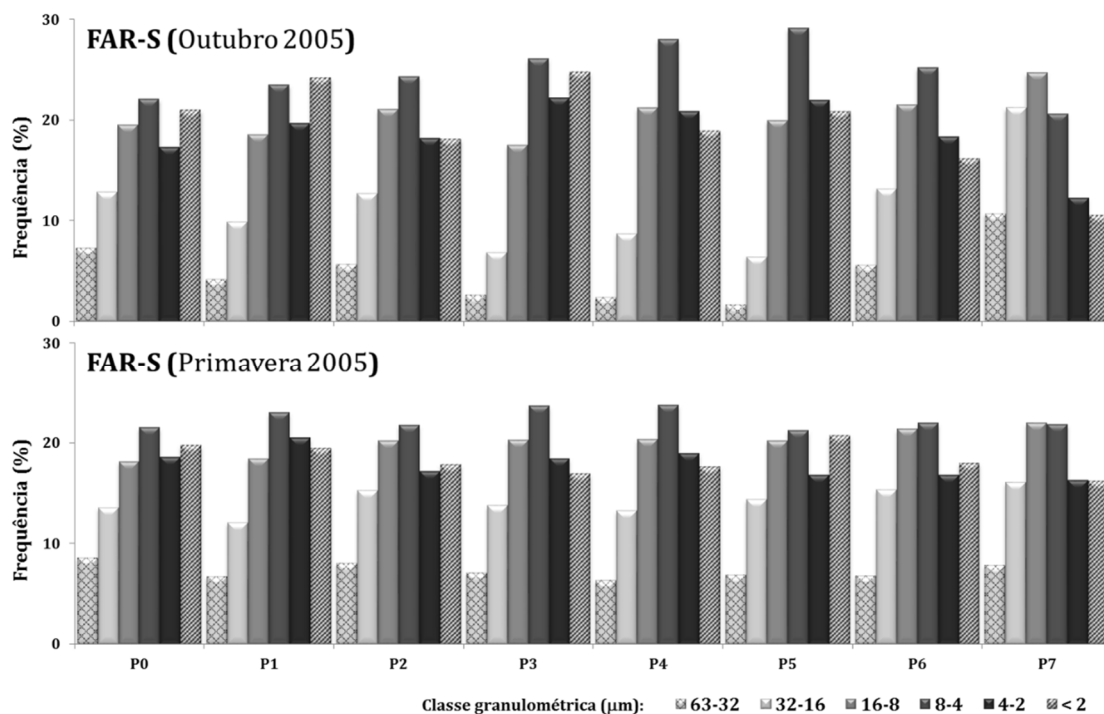


Figura V. 10 – Representação gráfica (histograma) das classes dimensionais da fracção fina (partículas de dimensão $<63 \mu\text{m}$) dos sedimentos superficiais recolhidos ao longo do domínio intermareal do Sapal de Faralhão (perfil FAR-S) em ambas as campanhas de amostragem.

Tabela V. 3 – Parâmetros sedimentológicos e geoquímicos analisados nos sedimentos superficiais recolhidos ao longo do domínio intermareal do Sapal do Faralhão (perfil FAR-S) no Outono de 2005 (*n.d.* – não determinado; *valor dentro da incerteza do método).

FAR-S OUT'05	Raso de Maré				Baixo Sapal	Alto Sapal			Mínimo	Máximo
	P0	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7		
F.G. (%)	2,9	87,6	2,2	1,8	7,9	21,7	6,9	18,8	1,8	87,6
M.O. (%)	11,0	3,1	13,2	11,8	12,5	10,5	17,0	10,7	3,1	17,0
CaCO ₃ (%)	<i>n.d.</i>	3,9	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>	0,2*	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>	-	3,9
pH	6,8	8,2	7,6	7,5	7,3	7,5	7,5	7,5	6,8	8,2
ω (%)	133,7	25,8	150,5	112,4	103,6	88,3	130,5	109,9	25,8	150,5
Al (%)	7,6	2,8	7,6	7,8	7,5	7,7	7,6	7,2	2,8	7,8
Si (%)	25,3	34,3	25,0	25,4	24,8	25,6	24,8	24,6	24,6	34,3
Ca (%)	0,43	1,94	0,48	0,35	0,41	0,33	0,34	0,40	0,33	1,94
Sr (mg kg ⁻¹)	95	82	101	94	99	95	98	106	82	106
K (%)	1,9	1,6	2,0	2,0	1,9	1,9	1,9	1,9	1,6	2,0
Ti (%)	0,49	0,10	0,49	0,51	0,49	0,49	0,49	0,46	0,10	0,51
Mn (%)	0,05	0,01	0,05	0,06	0,07	0,07	0,08	0,08	0,01	0,08
Fe (%)	5,0	1,0	5,3	5,7	5,6	5,5	5,6	5,5	1,0	5,7
S (mg kg ⁻¹)	8500	2300	7900	5800	4200	2900	3500	3700	2300	8500
Cl (mg kg ⁻¹)	15400	4700	15200	10100	13700	7500	16100	5600	4700	16100
Br (mg kg ⁻¹)	88	19	107	163	135	146	186	207	19	207
Cr (mg kg ⁻¹)	110	39	103	110	104	105	111	100	39	111
Ni (mg kg ⁻¹)	44	<10	48	41	43	43	43	54	<10	54
Cu (mg kg ⁻¹)	102	38	94	87	85	82	87	84	38	102
Zn (mg kg ⁻¹)	284	105	270	276	245	221	264	364	105	364
Pb (mg kg ⁻¹)	57	132	67	59	71	45	71	87	45	132

Tabela V. 4 – Parâmetros sedimentológicos e geoquímicos analisados nos sedimentos superficiais recolhidos ao longo do domínio intermareal do Sapal do Faralhão (perfil FAR-S) na Primavera de 2006 (*n.d.* – não determinado; *valor dentro da incerteza do método).

FAR-S PRIM'06	Raso de Maré				Baixo Sapal	Alto Sapal			Mínimo	Máximo
	P0	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7		
F.G. (%)	3,5	85,3	3,1	2,6	56,7	6,2	4,6	19,5	2,6	85,3
M.O. (%)	11,5	2,8	12,1	12,3	4,4	5,6	16,3	15,6	2,8	16,3
CaCO ₃ (%)	<i>n.d.</i>	11,2	0,1*	<i>n.d.</i>	3,4	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>	0,3*	-	11,2
pH	6,4	8,0	7,0	7,2	7,7	5,6	5,3	6,8	5,3	8,0
ω (%)	200,7	36,2	158,0	105,8	62,5	72,0	92,6	82,7	36,2	200,7
Al (%)	7,3	3,1	7,3	7,6	5,3	7,3	7,3	6,4	3,1	7,6
Si (%)	23,9	30,3	23,9	24,8	30,0	24,5	24,0	23,3	23,3	30,3
Ca (%)	0,49	5,38	0,40	0,34	1,31	0,32	0,33	0,58	0,32	5,38
Sr (mg kg ⁻¹)	102	190	89	98	100	94	96	98	89	190
K (%)	1,9	1,6	1,8	1,9	1,6	1,8	1,9	1,7	1,6	1,9
Ti (%)	0,47	0,12	0,45	0,49	0,24	0,46	0,47	0,38	0,12	0,49
Mn (%)	0,05	0,04	0,04	0,06	0,03	0,07	0,07	0,07	0,03	0,07
Fe (%)	4,8	1,6	4,5	5,6	2,7	5,4	5,6	4,4	1,6	5,6
S (mg kg ⁻¹)	9200	2400	9100	5600	4500	4300	4500	5500	2400	9200
Cl (mg kg ⁻¹)	30500	8600	19400	15000	12200	13900	18100	29100	8600	30500
Br (mg kg ⁻¹)	149	37	116	124	70	200	193	252	37	252
Cr (mg kg ⁻¹)	103	33	98	109	56	113	104	94	33	113
Ni (mg kg ⁻¹)	46	10	44	42	24	45	44	41	10	46
Cu (mg kg ⁻¹)	88	37	83	87	47	82	86	73	37	88
Zn (mg kg ⁻¹)	238	114	242	245	137	237	265	269	114	269
Pb (mg kg ⁻¹)	57	134	60	65	60	61	63	115	57	134

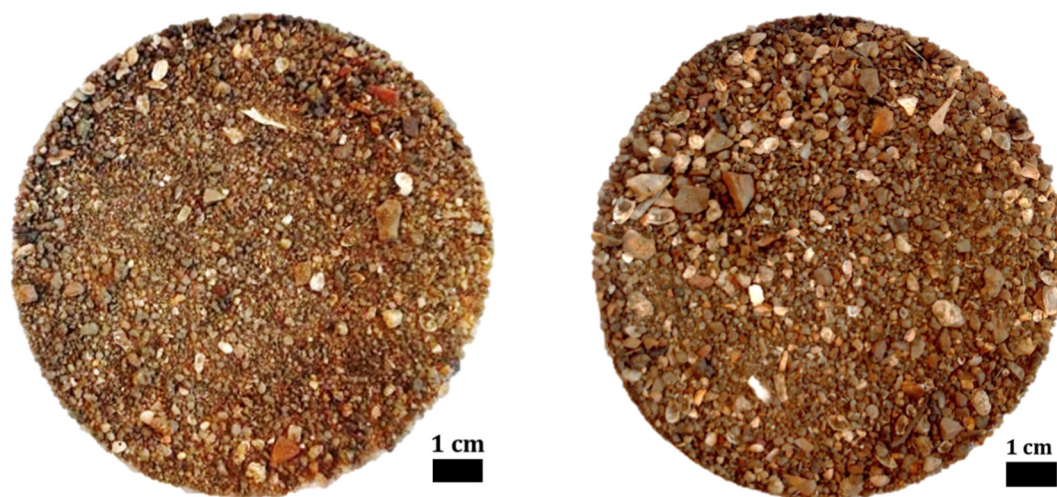
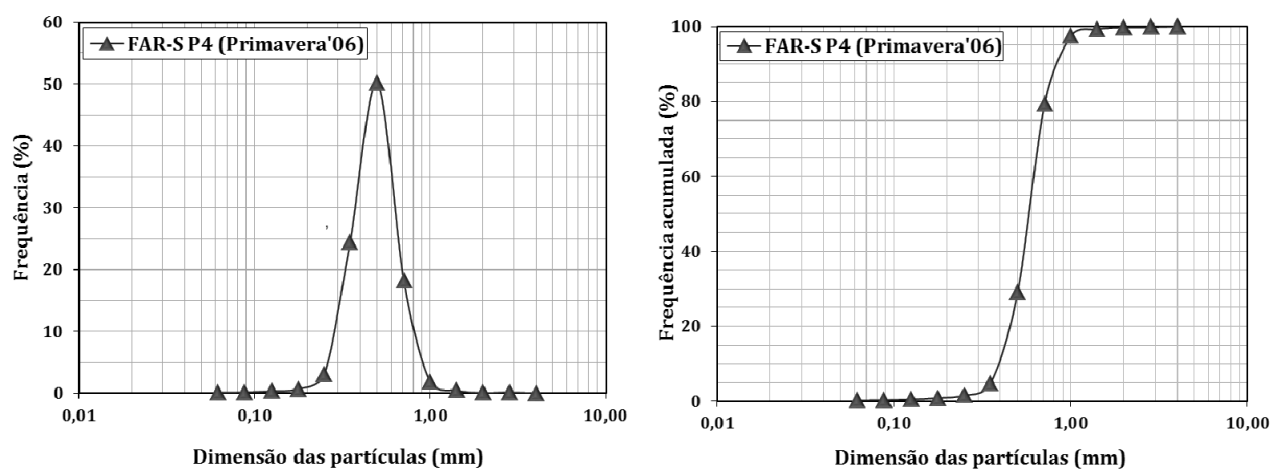
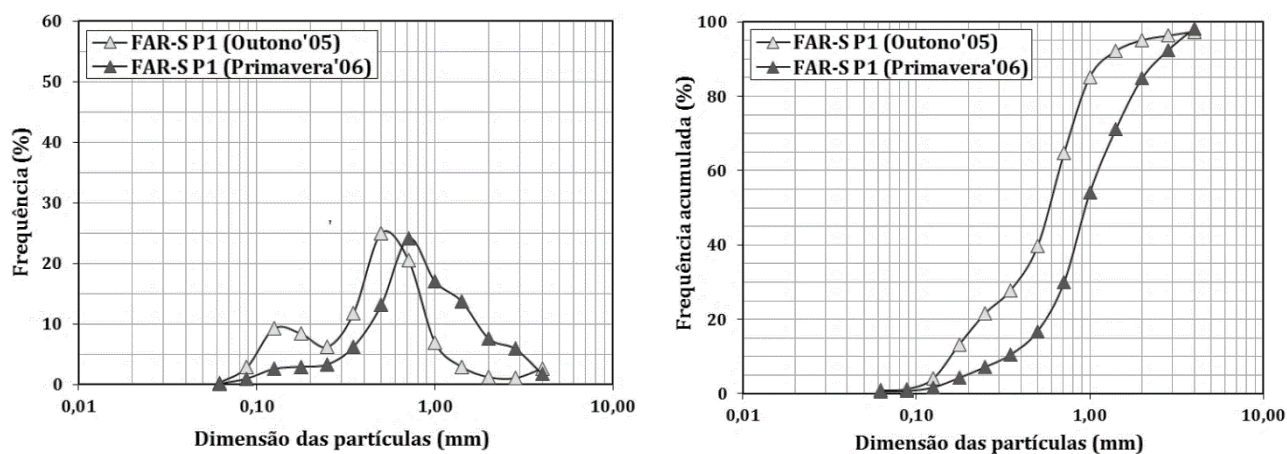


Figura V. 11 – Aspecto geral das amostras recolhidas na estação P1 do perfil FAR-S (Sapal do Faralhão) no Outono de 2005 e na Primavera de 2006, respectivamente.



No Sapal da Carrasqueira, os sedimentos amostrados ao longo do perfil CAR-S, são de um modo geral vasosos (fracção grosseira: 62,0 a 94,6 % no Outono de 2005, 49,0 a 96,8 % na Primavera de 2006); porém, em ambas as campanhas de amostragem, a maior percentagem de partículas $>63\ \mu\text{m}$ surge na amostra de alto sapal (estação P8), ocorrendo um aumento de 13% desta componente do Outono de 2005 para a Primavera de 2006 (Figura V. 14 e Tabela V. 5 e 6). Deste modo, na Primavera de 2006 no alto sapal da Carrasqueira (estação P8) o sedimento é classificado como vasa arenosa, cuja fracção grosseira é composta por areia mal calibrada em que 75,5 % das partículas correspondem às classes granulométricas de 2,0 a 1,0 ϕ (0,25 - 0.50 mm – areia média) e 5,9% corresponde a calhaus (dimensão $>-1\ \phi$ ou 2 mm) (Figura V. 15 e Anexo IV. 9). O diâmetro médio da fracção fina (partículas de dimensão $<63\ \mu\text{m}$) dos sedimentos é de 4,4 a 6,6 μm (siltes finos) ou de 2,5 a 3,5 μm (siltes muito finos), consoante é determinado com base na mediana da sua distribuição granulométrica ou na superfície específica das partículas (Anexos IV. 5 e 6), respectivamente. As excepções são as amostras das estações P8 e P4 amostradas no Outono de 2005 e na Primavera de 2006, respectivamente. A primeira apresenta os siltes médios (8 – 16 μm) como classe modal e um diâmetro médio de acordo com a superfície específica das partículas de 4,7 μm (siltes muito finos (Anexo IV. 5); a amostra da estação P4, recolhida no raso de maré na Primavera de 2006, possui uma percentagem de siltes grosseiros e muito grosseiros na fracção $<63\ \mu\text{m}$ que é 1,7 a 3,6 vezes superior à obtida nas restantes amostras recolhidas no mesmo ambiente morfossedimentar (Figura V. 16), de tal modo que a mediana da distribuição granulométrica da respectiva fracção fina é de 10,4 μm (siltes médios) e o diâmetro médio de Sauter de 5,5 μm (siltes finos) (Anexo IV. 6). O teor em M.O. tende a ser mais elevado no Outono de 2005 (13,4 a 33,1%) comparativamente à Primavera de 2006 (10,5 a 21,8), mas em ambos os casos verifica-se um incremento geral deste parâmetro composicional do raso de maré para o alto sapal; relativamente à amostragem do Outono de 2005 2006 (Figura V. 14 e Tabela V. 5 e 6). A amostra de sedimento do alto sapal (estação P8) da Primavera de 2006, apesar de só ser composta por 10,5% de M.O., exhibe um teor elevado nesta componente em função da sua textura. A ocorrência de carbonato de cálcio nas amostras de sedimento superficial recolhido no Outono de 2005 só é identificada nas amostras relativas às estações P1 e P3, exibindo respectivamente 2,9 e 1,9 %; embora nos sedimentos análogos amostrados na Primavera de 2006 também se detecte esta componente, em ambas as amostras o teor em CaCO_3 encontra-se dentro do valor de incerteza da metodologia (Tabela V. 5 e 6). Adicionalmente a amostra de sedimento superficial obtida na estação P4 na Primavera de 2006 é constituída por 1,7 % de CaCO_3 . Relativamente ao potencial hidrogénico dos sedimentos, à semelhança do que se verifica ao longo do perfil ALC-S (Sapal de Alcácer do Sal), este parâmetro também tende a ser mais constante ao longo do domínio intermareal na amostragem de Outono (pH = 6,5 – 7,5; essencialmente sedimentos neutros) comparativamente ao observado na amostragem da Primavera, sendo que os valores de pH oscilam, ao longo do domínio intermareal, entre 5,2 (ácido) e 7,5 (neutro) e tendem a ser relativamente mais ácidos que os seus pares análogos (Figura V. 14 e Tabela V. 5 e 6). Nos sedimentos amostrados no Outono de

2005 a quantidade de água da amostra é superior à de partículas, traduzindo-se em teores em água de 106,4 a 154,7%; por sua vez, os sedimentos recolhidos na Primavera de 2006 nas estações P1 a P7 exibem teores em água entre 114,1 e 159,3%, verificando-se um incremento do raso de maré para o baixo sapal (Figura V. 14 e Tabela V. 6), aparentemente em função da quantidade de material de granulometria fina que compõe a amostra. A amostra P8 (alto sapal) recolhida na Primavera de 2006 exibe um teor em água de 34,7 %, e apesar da taxa de submersão à cota onde o sedimento foi recolhido (2,17 m (n.m.m.)) ser somente de 0,38 % (dados do Projecto Microdyn) a sua textura também deverá estar a influenciar o valor obtido.

Em contraste com o que se observa nas restantes áreas intermareais, os sedimentos dos ambientes de raso de maré e sapal da Malha da Costa, na margem interna da restinga de Tróia, são essencialmente arenosos com teores em M.O. mais baixos. As amostras recolhidas ao longo do perfil TRO-S, no Outono de 2005, possuem mais de 54 % de partículas $>63 \mu\text{m}$, sendo classificadas texturalmente como areias vasosas a areias depositadas num regime hidrodinâmico muito elevado (Classe A a B-IV do diagrama ternário de Pejrup); a amostra recolhida na estação P7 é excepção, com uma fracção grosseira de 31,7 %, correspondendo a uma vasa arenosa (Classe C-IV do diagrama ternário de Pejrup) (Figura V. 17 e Tabela V. 7). Os sedimentos correspondentes à amostragem de Primavera também são maioritariamente areias a areias vasosas depositadas em ambiente de muito elevado hidrodinamismo (Classe A a B-IV do diagrama ternário de Pejrup, excepto a amostra recolhida na estação P4A que é constituída por 30 % de partículas de dimensão $>63 \mu\text{m}$ (vasa arenosa, classe C-IV do diagrama ternário de Pejrup) (Figura V. 7 e 17 e Tabela V. 8). A fracção grosseira de todas as amostras recolhidas ao longo deste perfil é constituída por 58 a 92 % de partículas de dimensões entre 0,35 e 0,71 mm (1,5 e 0,5 ϕ) (Figura V. 18 a 28) e é classificada como areia média bem a muito bem calibrada, cuja curva distribuição granulométrica é mesocúrtica e simétrica (Anexos IV. 10 e 11); as excepções são as amostras correspondentes às estações P3, P9 e P10 que equivalem a areias grosseiras moderadamente bem calibradas, mas enquanto a amostra P3 exibe uma curva de distribuição granulométrica com características similares às amostras recolhidas no mesmo domínio morfossedimentar, as amostras do alto sapal P9 e P10 exibem uma curva de distribuição granulométrica leptocúrtica com assimetria negativa. Relativamente à fracção fina (partículas de dimensão $<63 \mu\text{m}$) destes sedimentos, o diâmetro médio de Sauter dos sedimentos que constituem o raso de maré (P1 a P4A) é variável, entre 3,3 e 4,8 μm no Outono de 2005 e entre 3,1 e 5,0 na Primavera de 2006, em função da quantidade de siltes grosseiros a muito grosseiros presentes nesta fracção sendo que os siltes surgem numa proporção ~ 4 a 8 vezes superior às partículas da dimensão das argilas (Figura V. 29 e Anexos IV. 7 e 8)). As amostras do baixo sapal (P5 a P7) comparativamente às amostras do alto sapal (P8 a P10) tendem a exibir um menor rácio siltes:argilas, que se traduz num incremento do diâmetro médio de Sauter do baixo sapal (3,3 a 4,1 μm) para o alto sapal (5,2 a 7,0 μm), que é acompanhado pela passagem da classe modal de siltes finos para siltes médios e grosseiros. Os

teores em matéria orgânica dos sedimentos recolhidos no Outono de 2005 tendencialmente não excedem os 6,2%, destacando-se as amostras correspondentes às estações P9 (17,6%) e P7 (22,6%) que exibem teores em M.O. muito elevados (Figura V. 17 e Tabela V. 7) relativamente à última amostra constata-se a ocorrência de uma elevada quantidade de raízes e fibras vegetais das plantas colonizadoras, que se concentram essencialmente na fracção 1,0 a 1,5 ϕ (0,50 a 0,71 mm) e são contabilizadas como partículas de dimensão $>63 \mu\text{m}$ influenciando a classificação textural do sedimento. Os sedimentos amostrados na Primavera de 2006 também exibem um intervalo amplo de teores em M.O. (0,8 a 11,8%), ocorrendo os valores mais elevados em sedimentos recolhidos no baixo e alto sapal – amostras P7 (9,9%), P9 (9,8%) e P10 (11,8%) (Figura V. 17 e Tabela V. 8). De um modo geral, os sedimentos do Sapal da Malha da Costa são desprovidos de carbonatos de cálcio (Tabela V. 7 e 8). A maioria dos sedimentos recolhidos no Outono de 2005 exibem um carácter subalcalino ($\text{pH} = 7,8$ a $8,3$), embora três amostras correspondam a sedimentos neutros ($\text{pH} = 6,9$ a $7,5$), enquanto os sedimentos análogos recolhidos na Primavera de 2006 tendem a apresentar um potencial hidrogeniónico inferior, sendo predominantemente neutros ($\text{pH} = 6,7$ a $8,0$) (Figura V. 17 e Tabela V. 7 e 8). Porém, na campanha de amostragem da Primavera de 2006 destacam-se as amostras recolhidas nas estações P2 e P3, ambas areias ligeiramente vasosas hiperácidas ($\text{pH} = 3,3$ e $3,7$, respectivamente). Em resultado da textura mais grosseira dos sedimentos que caracterizam esta área intermareal, em ambas as campanhas de amostragem, os teores em água do sedimento não excedem os 65% sendo muito variáveis ao longo do perfil (Figura V. 17 e Tabela V. 7 e 8).

Ao longo do estuário do Sado verifica-se a nível textural uma clara diferença entre os sedimentos do Sapal da Malha da Costa, tipicamente arenosos, daqueles que se depositam nas outras áreas intermareais em estudo e que são predominantemente vasosos. Esta diferença deve-se essencialmente ao facto de o raso de maré e o sapal da Malha da Costa se desenvolverem na margem interna da restinga de Tróia e serem alimentados pelas areias que constituem esta morfologia. Nas outras áreas intermareais do estuário inferior, embora os sedimentos sejam vasosos, possuem uma quantidade variável de areia quártzica possivelmente de origem fluvial. Por sua vez, a componente grosseira nos sedimentos do Sapal de Alcácer do Sal é muito baixa (menos de 2,2 % de partículas de dimensão $>63 \mu\text{m}$) uma vez que o material que se deposita nesta zona mais a montante do estuário do Sado é proveniente da bacia hidrográfica e veiculado pela água do rio Sado.

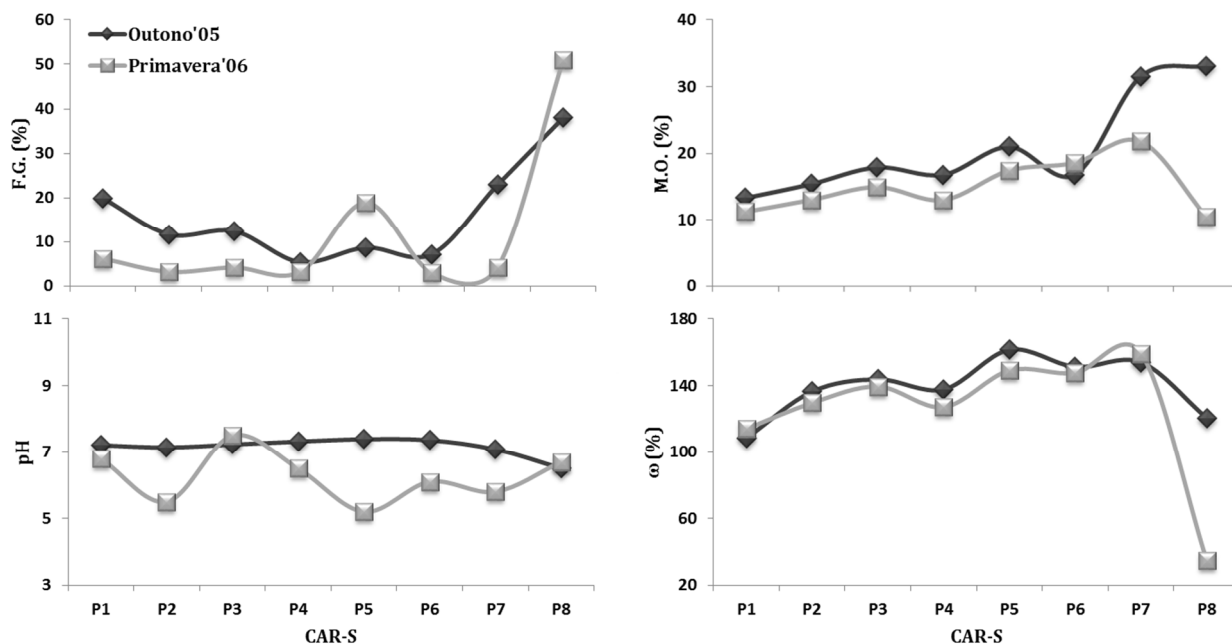


Figura V. 14 – Variação espacial dos parâmetros sedimentológicos – fracção grosseira (F.G.), teor em matéria orgânica (M.O.), potencial hidrogeniónico (pH) e teor em água (ω), nos sedimentos superficiais intermareais amostrados no Sapal da Carrasqueira ao longo do perfil CAR-S.

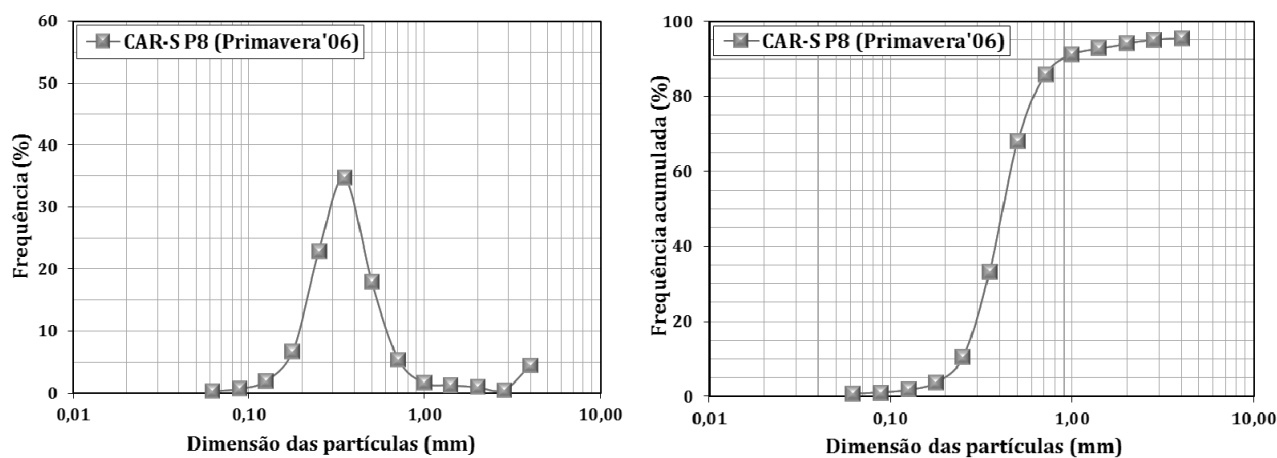


Figura V. 15 – Granulometria da fracção grosseira (partículas de dimensão $>63 \mu\text{m}$) da amostra P8 recolhida no alto sapal do perfil CAR-S (Sapal da Carrasqueira) na Primavera de 2006.

Tabela V. 5 – Parâmetros sedimentológicos e geoquímicos analisados nos sedimentos superficiais recolhidos ao longo do domínio intermareal do Sapal da Carrasqueira (perfil CAR-S) no Outono de 2005 (*n.d.* – não determinado).

CAR-S OUT'05	Raso de Maré				Baixo Sapal			Alto Sapal	Mínimo	Máximo
	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8		
F.G. (%)	19,9	11,7	12,4	5,4	8,7	7,2	22,9	38,0	5,4	38,0
M.O. (%)	13,3	15,4	17,9	16,8	21,0	16,8	31,5	33,1	13,3	33,1
CaCO ₃ (%)	2,9	<i>n.d.</i>	1,9	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>	-	2,9
pH	7,2	7,1	7,2	7,3	7,4	7,4	7,1	6,5	6,5	7,39
ω (%)	108,5	136,5	143,8	137,8	161,5	151,3	154,0	120,5	161,5	108,5
Al (%)	6,9	7,2	7,4	7,8	7,5	7,6	6,6	6,0	5,99	7,8
Si (%)	22,4	23,1	23,2	24,4	23,3	24,1	21,2	25,4	21,2	25,4
Ca (%)	0,81	0,66	0,63	0,33	0,34	0,33	0,41	0,41	0,33	0,81
Sr (mg kg ⁻¹)	120	115	126	96	100	100	121	111	96	126
K (%)	1,7	1,8	1,8	1,9	1,9	1,9	1,8	1,6	1,6	1,9
Ti (%)	0,45	0,47	0,48	0,51	0,48	0,49	0,44	0,42	0,42	0,51
Mn (%)	0,09	0,06	0,07	0,06	0,07	0,11	0,13	0,05	0,05	0,13
Fe (%)	9,3	7,4	7,3	5,8	5,3	5,5	5,2	3,6	3,61	9,3
S (mg kg ⁻¹)	6500	7800	4300	5200	3800	4600	4500	2600	2600	7800
Cl (mg kg ⁻¹)	13600	18800	16900	16100	18900	16700	28700	7300	7300	28700
Br (mg kg ⁻¹)	109	126	152	147	211	165	406	192	109	406
Cr (mg kg ⁻¹)	123	130	117	144	96	109	101	69	69	144
Ni (mg kg ⁻¹)	34	36	45	52	40	49	54	36	34	54
Cu (mg kg ⁻¹)	58	68	68	72	76	72	86	50	50	86
Zn (mg kg ⁻¹)	271	267	240	284	225	292	417	138	138	417
Pb (mg kg ⁻¹)	77	53	51	45	43	35	56	36	35	77

Tabela V. 6 – Parâmetros sedimentológicos e geoquímicos analisados nos sedimentos superficiais recolhidos ao longo do domínio intermareal do Sapal da Carrasqueira (perfil CAR-S) na Primavera de 2006 (*n.d.* – não determinado; *valor dentro da incerteza do método).

CAR-S PRIM'06	Raso de Maré				Baixo Sapal			Alto Sapal	Mínimo	Máximo
	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8		
F.G. (%)	6,2	3,2	4,2	3,2	18,9	3,0	4,2	51,0	3,0	51,0
M.O. (%)	11,2	13,0	15,0	13,0	17,4	18,6	21,8	10,5	10,5	21,8
CaCO ₃ (%)	0,4*	<i>n.d.</i>	0,4*	1,7	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>	-	1,7
pH	6,8	5,5	7,5	6,5	5,2	6,1	5,8	6,7	5,2	7,5
ω (%)	114,1	129,7	139,5	127,2	149,1	147,6	159,3	34,7	34,7	159,3
Al (%)	7,4	7,4	7,2	7,6	7,3	7,4	6,6	3,5	3,5	7,6
Si (%)	23,2	23,3	22,7	23,6	22,7	23,1	20,7	36,3	20,7	36,3
Ca (%)	0,57	0,38	0,36	0,36	0,33	0,31	0,38	0,19	0,2	0,6
Sr (mg kg ⁻¹)	109	96	95	100	103	98	113	62	62	113
K (%)	1,8	1,9	1,7	1,9	1,8	1,9	1,7	1,0	1,0	1,9
Ti (%)	0,48	0,49	0,46	0,50	0,47	0,47	0,44	0,38	0,38	0,50
Mn (%)	0,07	0,05	0,05	0,06	0,06	0,09	0,05	0,03	0,03	0,09
Fe (%)	7,8	6,7	5,8	5,8	5,2	5,4	5,0	1,6	1,6	7,8
S (mg kg ⁻¹)	9500	10600	3900	3700	4400	4300	4400	2200	2200	10600
Cl (mg kg ⁻¹)	14400	17000	19500	19000	24800	27200	31700	2600	2600	31700
Br (mg kg ⁻¹)	104	115	158	226	257	231	456	100	100	456
Cr (mg kg ⁻¹)	173	153	123	129	116	104	115	55	55	173
Ni (mg kg ⁻¹)	50	47	43	49	46	50	47	18	18	50
Cu (mg kg ⁻¹)	69	72	71	73	75	70	83	29	29	83
Zn (mg kg ⁻¹)	331	313	209	190	195	234	252	67	67	331
Pb (mg kg ⁻¹)	74	63	47	48	46	41	51	28	28	74

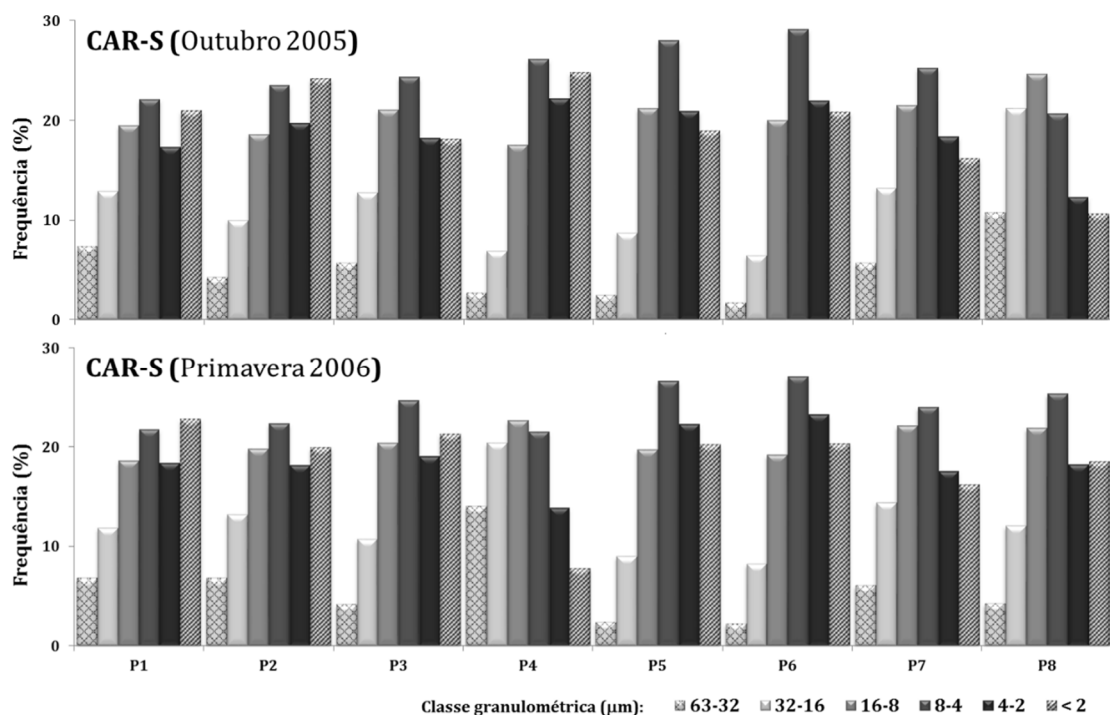


Figura V. 16 – Representação gráfica (histograma) das classes dimensionais da fracção fina (partículas de dimensão $<63 \mu\text{m}$) dos sedimentos superficiais recolhidos ao longo do domínio intermareal do Sapal da Carrasqueira (perfil CAR-S) em ambas as campanhas de amostragem.

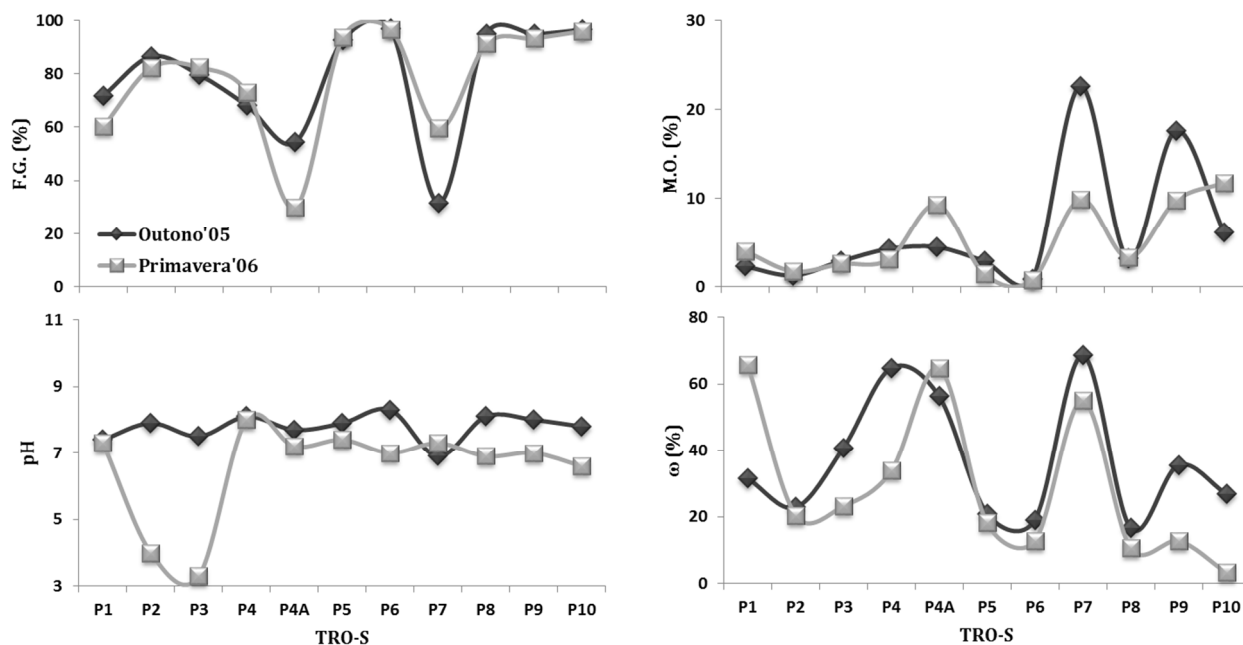


Figura V. 17 – Variação espacial dos parâmetros sedimentológicos – fracção grosseira (F.G.), teor em matéria orgânica (M.O.), potencial hidrogeniónico (pH) e teor em água (ω), nos sedimentos superficiais intermareais amostrados no Sapal da Malha da Costa ao longo do perfil TRO-S.

Tabela V. 7 – Parâmetros sedimentológicos e geoquímicos analisados nos sedimentos superficiais recolhidos ao longo do domínio intermareal do Sapal da Malha da Costa (perfil TRO-S) no Outono de 2005 (*n.d.* – não determinado, *valor dentro da incerteza do método).

TRO-S OUT'05	Raso de Maré					Baixo Sapal			Alto Sapal			Mínimo	Máximo
	P1	P2	P3	P4	P4A	P5	P6	P7	P8	P9	P10		
F.G. (%)	71,9	86,5	79,6	68,0	54,4	92,7	96,7	31,7	95,0	94,8	96,5	31,7	96,7
M.O. (%)	2,3	1,3	2,9	4,3	4,5	2,9	0,9	22,6	3,2	17,6	6,2	0,9	22,6
ω (%)	31,5	22,8	40,8	64,8	56,3	21,0	19,1	68,5	16,6	35,5	26,9	16,6	68,5
CaCO ₃ (%)	0,4*	<i>n.d.</i>	0,1*	<i>n.d.</i>	0,5*	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>	-	0,5
pH	7,4	7,9	7,5	8,1	7,7	7,9	8,3	6,9	8,1	8,0	7,8	6,9	8,3
Al (%)	2,9	2,1	2,6	4,0	6,3	1,7	1,5	6,3	1,7	1,5	1,2	1,2	6,3
Si (%)	39,2	42,9	37,9	38,0	30,3	44,5	45,0	27,3	42,6	42,5	45,0	27,3	45,0
Ca (%)	0,28	0,21	0,29	0,23	0,41	0,09	0,07	0,34	0,26	0,17	0,14	0,07	0,41
Sr (mg kg ⁻¹)	51	36	48	56	80	30	24	95	45	36	31	24	95
K (%)	1,0	0,9	1,0	1,3	1,6	1,0	0,9	1,5	0,8	0,8	0,8	0,8	1,6
Ti (%)	0,17	0,10	0,14	0,20	0,34	0,04	0,03	0,35	0,04	0,04	0,02	0,02	0,35
Mn (%)	94	70	99	166	622	58	39	679	89	90	27	27	679
Fe (%)	1,1	0,6	1,1	1,9	3,6	0,4	0,3	4,0	0,4	0,4	0,2	0,2	4,0
S (mg kg ⁻¹)	4600	3400	4300	4300	2300	1800	2000	5100	2300	2200	1900	1800	5100
Cl (mg kg ⁻¹)	6100	6300	8300	10800	8600	2700	3400	1300	413	441	<i>n.d.</i>	-	10800
Br (mg kg ⁻¹)	28	21	40	59	98	19	14	385	52	39	12	12	385
Cr (mg kg ⁻¹)	49	30	54	67	74	30	34	76	37	38	35	30	76
Ni (mg kg ⁻¹)	11	<10	10	15	21	<10	<10	46	<10	<10	<10	<10	46
Cu (mg kg ⁻¹)	29	21	27	36	40	14	11	68	17	22	17	11	68
Zn (mg kg ⁻¹)	73	39	71	105	122	17	16	189	35	57	22	16	189
Pb (mg kg ⁻¹)	26	<26	<26	40	41	<26	<26	69	<26	26	<26	<26	69

Tabela V. 8 – Parâmetros sedimentológicos e geoquímicos analisados nos sedimentos superficiais recolhidos ao longo do domínio intermareal do Sapal da Malha da Costa (perfil TRO-S) na Primavera de 2006 (*n.d.* – não determinado).

TRO-S PRIM'06	Raso de Maré					Baixo Sapal			Alto Sapal			Mínimo	Máximo
	P1	P2	P3	P4	P4A	P5	P6	P7	P8	P9	P10		
F.G. (%)	60,4	82,3	82,4	72,9	30,0	93,7	96,6	59,5	91,2	93,2	95,9	30,0	96,6
M.O. (%)	4,0	1,7	2,6	3,1	9,3	1,4	0,8	9,9	3,3	9,8	11,8	0,8	11,8
ω (%)	65,7	20,5	23,2	33,8	64,8	18,2	12,8	55,0	10,6	12,8	3,3	3,3	65,7
CaCO ₃ (%)	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>	-	-
pH	7,3	4,0	3,3	8,0	7,2	7,4	7,0	7,3	6,9	7,0	6,6	3,3	8
Al (%)	3,8	2,1	2,8	3,2	6,7	1,9	1,5	4,9	2,0	1,6	1,2	1,2	6,7
Si (%)	35,4	42,0	38,2	36,8	29,1	43,6	44,9	30,5	41,2	43,1	39,7	29,1	44,9
Ca (%)	0,40	0,14	0,13	0,20	0,30	0,07	0,04	0,27	0,12	0,10	0,29	0,04	0,40
Sr (mg kg ⁻¹)	65	36	37	46	81	31	24	70	36	35	53	24	81
K (%)	1,2	0,9	1,0	1,1	1,7	1,0	0,9	1,4	0,9	0,8	0,7	0,7	1,7
Ti (%)	0,21	0,11	0,11	0,17	0,38	0,05	0,03	0,25	0,06	0,04	0,03	0,03	0,38
Mn (mg kg ⁻¹)	131	71	71	108	683	97	49	553	143	122	56	49	683
Fe (%)	1,7	0,8	1,0	1,4	4,0	0,5	0,3	2,6	0,5	0,4	0,2	0,2	4,0
S (mg kg ⁻¹)	6700	5600	4500	2700	2500	2200	1800	4300	2200	2300	2800	1800	6700
Cl (mg kg ⁻¹)	13000	3700	6600	9800	13800	4600	2800	9000	1600	1900	1200	1200	13800
Br (mg kg ⁻¹)	46	19	38	50	131	32	17	228	60	52	26	17	228
Cr (mg kg ⁻¹)	72	47	71	68	110	51	31	69	37	40	42	31	110
Ni (mg kg ⁻¹)	15	<10	12	13	38	<10	<10	24	10	<10	11	<10	38
Cu (mg kg ⁻¹)	38	21	28	33	57	17	12	49	19	21	23	12	57
Zn (mg kg ⁻¹)	104	82	80	74	188	28	18	160	47	54	57	18	188
Pb (mg kg ⁻¹)	<26	<26	<26	27	51	<26	<26	197	27	35	26	<26	197

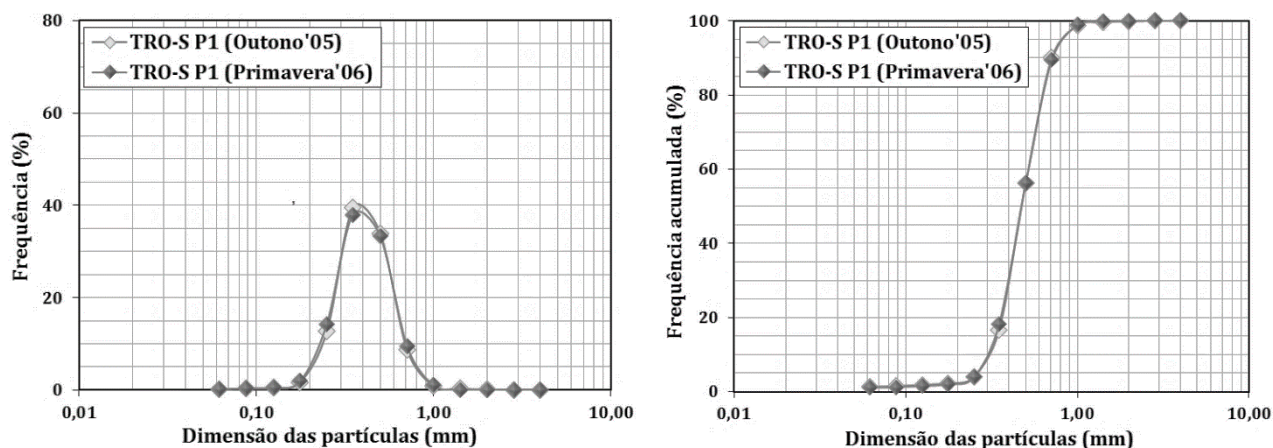


Figura V. 18 – Granulometria da fracção grosseira (partículas de dimensão $>63\ \mu\text{m}$) da amostra P1 recolhida no raso de maré do perfil TRO-S (Sapal da Malha da Costa) no Outono de 2005 e Primavera de 2006.

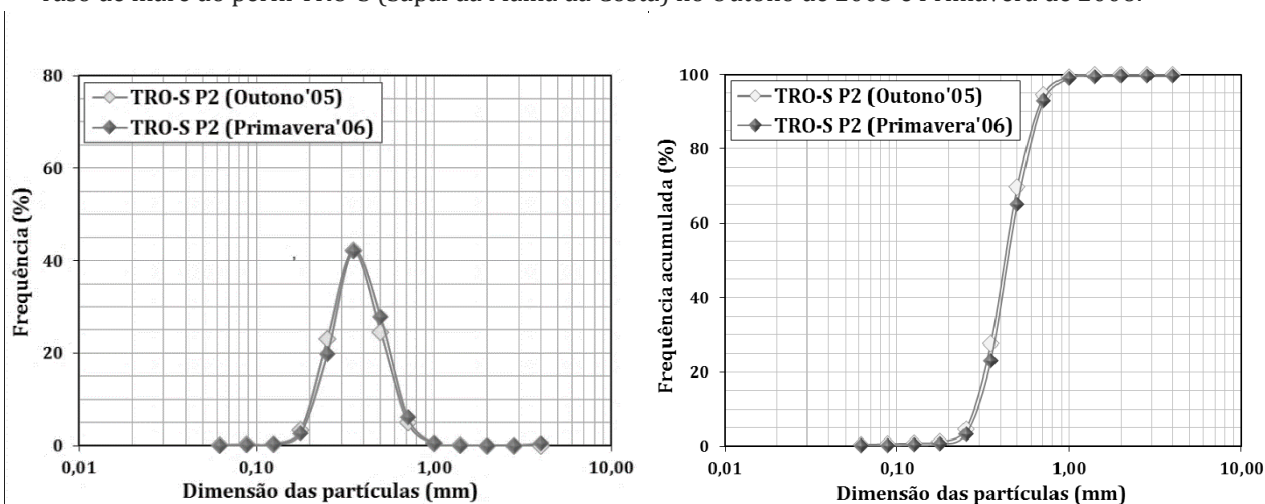


Figura V. 19 – Granulometria da fracção grosseira (partículas de dimensão $>63\ \mu\text{m}$) da amostra P2 recolhida no raso de maré do perfil TRO-S (Sapal da Malha da Costa) no Outono de 2005 e Primavera de 2006.

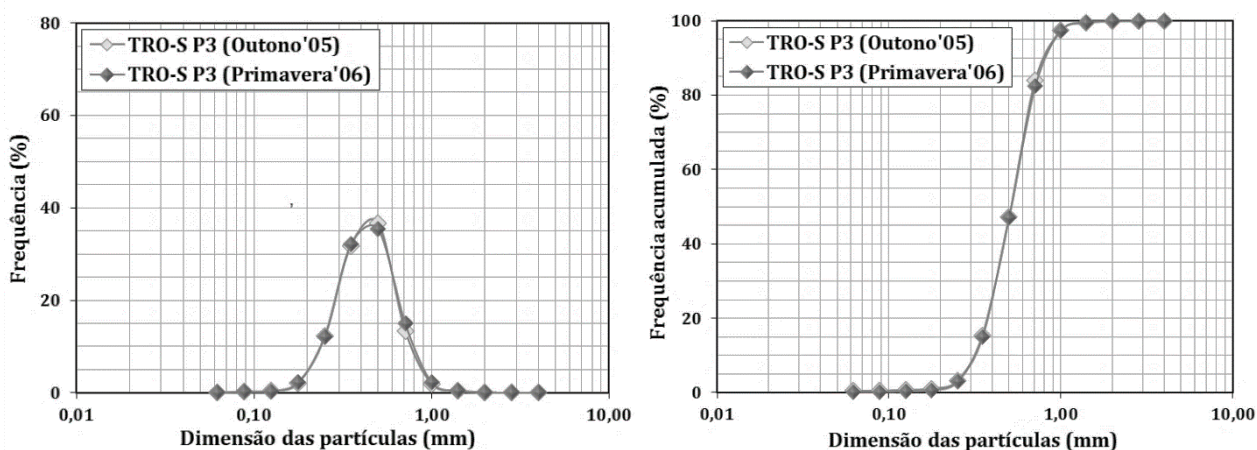


Figura V. 20 – Granulometria da fracção grosseira (partículas de dimensão $>63\ \mu\text{m}$) da amostra P3 recolhida no raso de maré do perfil TRO-S (Sapal da Malha da Costa) no Outono de 2005 e Primavera de 2006.

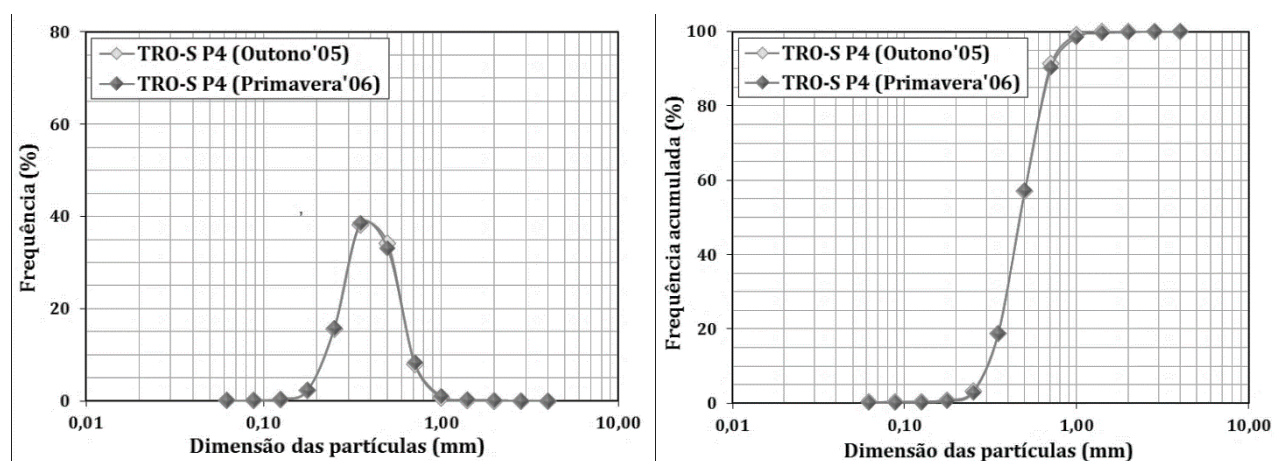


Figura V. 21 – Granulometria da fracção grosseira (partículas de dimensão $>63 \mu\text{m}$) da amostra P4 recolhida no raso de maré do perfil TRO-S (Sapal da Malha da Costa) no Outono de 2005 e Primavera de 2006.

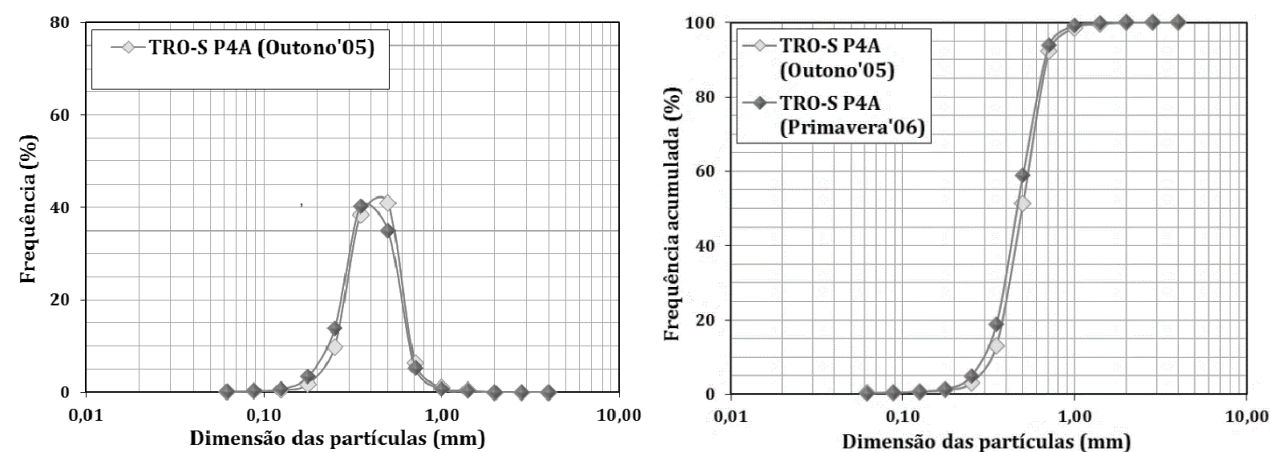


Figura V. 22 – Granulometria da fracção grosseira (partículas de dimensão $>63 \mu\text{m}$) da amostra P4A recolhida no raso de maré do perfil TRO-S (Sapal da Malha da Costa) no Outono de 2005 e Primavera de 2006.

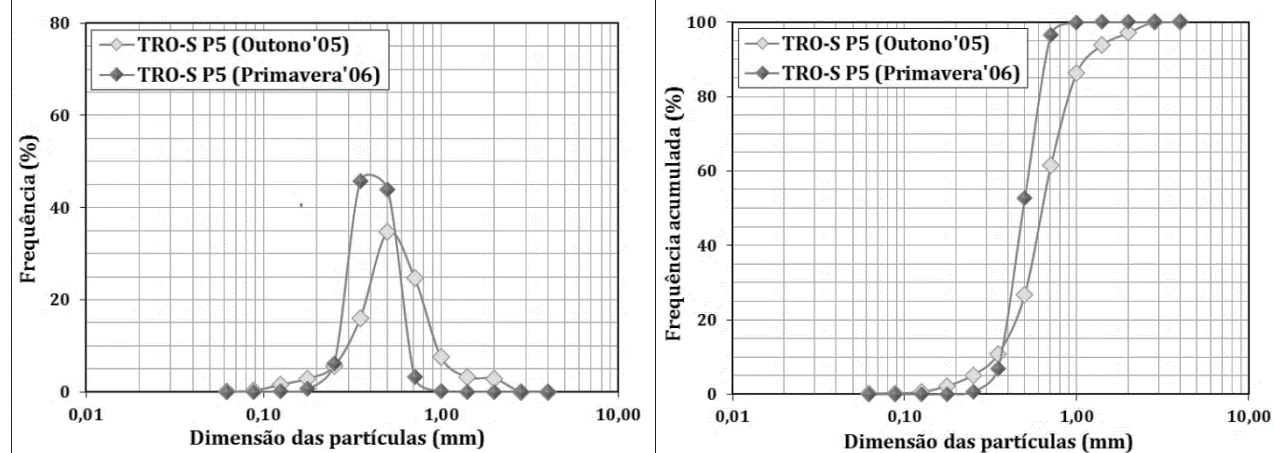


Figura V. 23 – Granulometria da fracção grosseira (partículas de dimensão $>63 \mu\text{m}$) da amostra P5 recolhida no baixo sapal do perfil TRO-S (Sapal da Malha da Costa) no Outono de 2005 e Primavera de 2006.

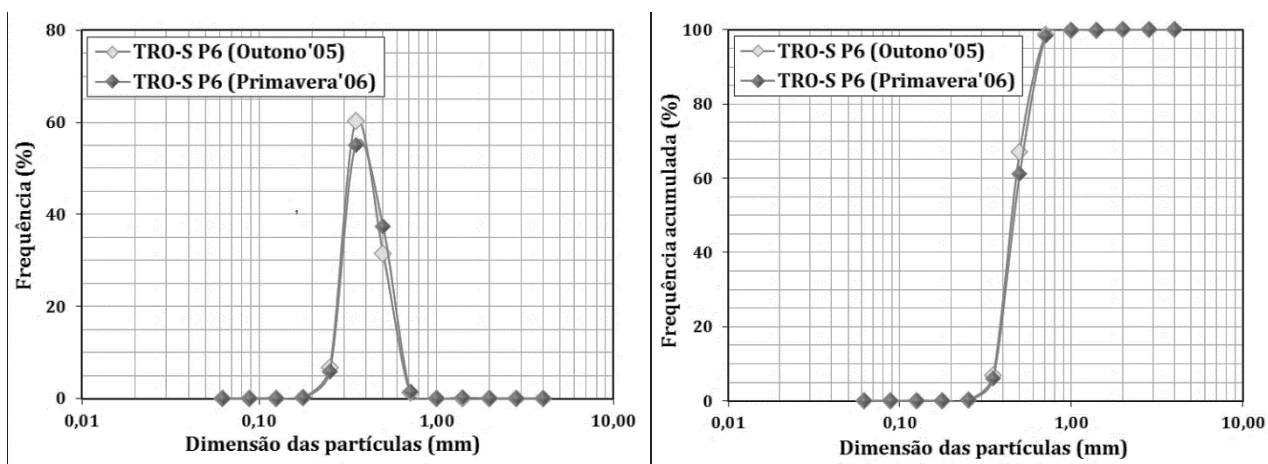


Figura V. 24 – Granulometria da fracção grosseira (partículas de dimensão >63 µm) da amostra P6 recolhida no baixo sapal do perfil TRO-S (Sapal da Malha da Costa) no Outono de 2005 e Primavera de 2006.

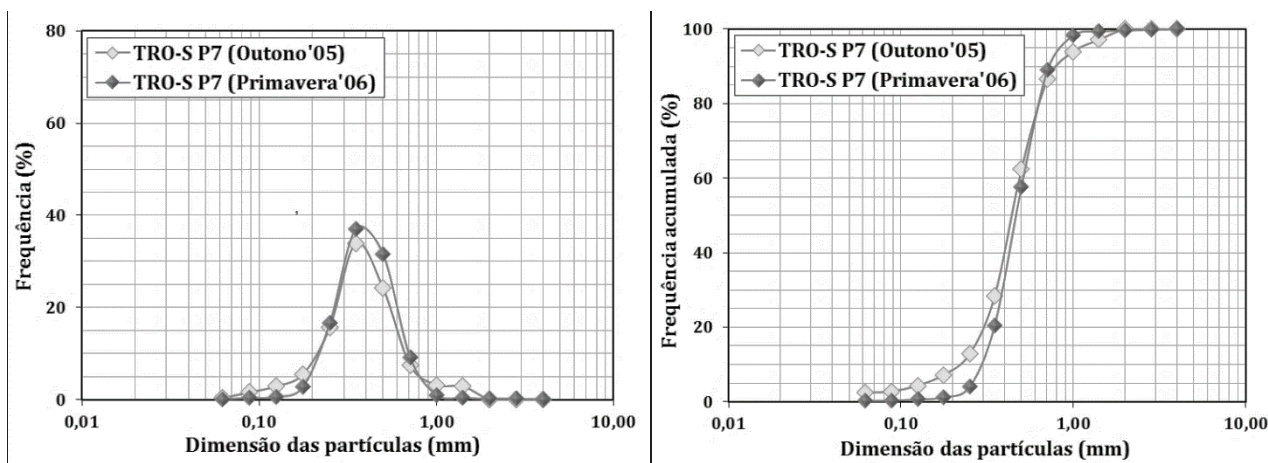


Figura V. 25 – Granulometria da fracção grosseira (partículas de dimensão >63 µm) da amostra P7 recolhida no baixo sapal do perfil TRO-S (Sapal da Malha da Costa) no Outono de 2005 e Primavera de 2006.

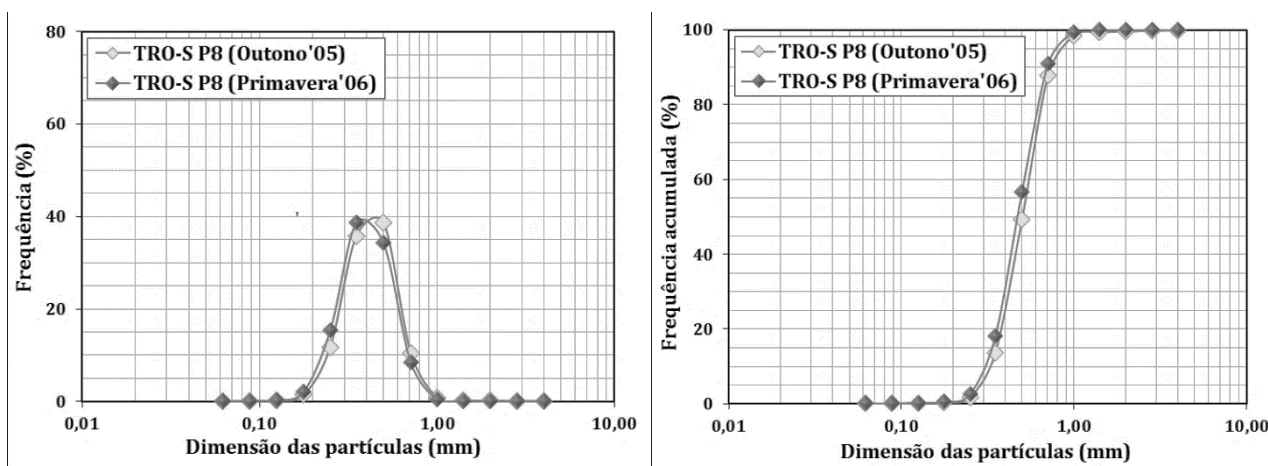


Figura V. 26 – Granulometria da fracção grosseira (partículas de dimensão >63 µm) da amostra P8 recolhida no alto sapal do perfil TRO-S (Sapal da Malha da Costa) no Outono de 2005 e Primavera de 2006.

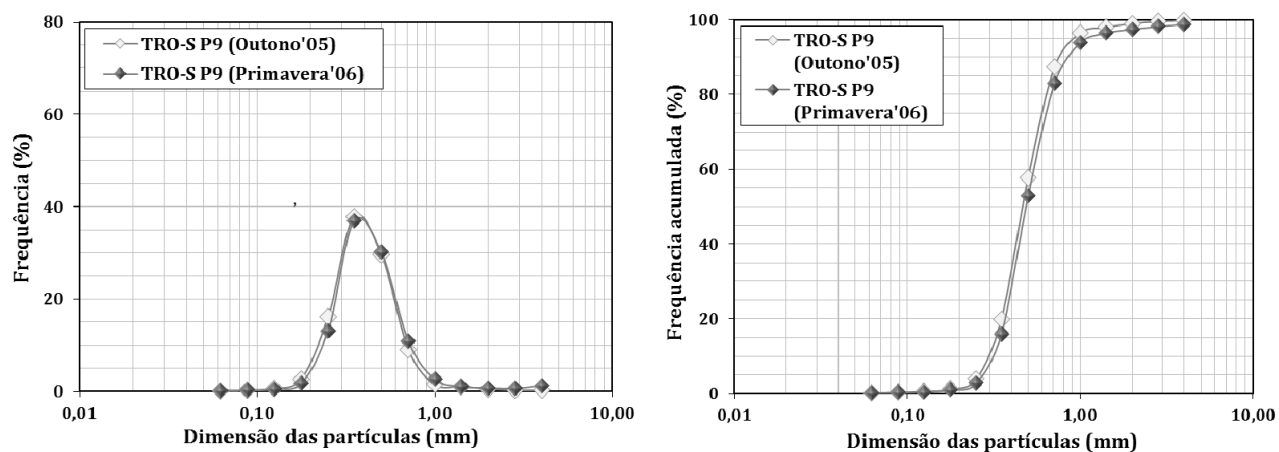


Figura V. 27 – Granulometria da fracção grosseira (partículas de dimensão $>63 \mu\text{m}$) da amostra P9 recolhida no alto sapal do perfil TRO-S (Sapal da Malha da Costa) no Outono de 2005 e Primavera de 2006.

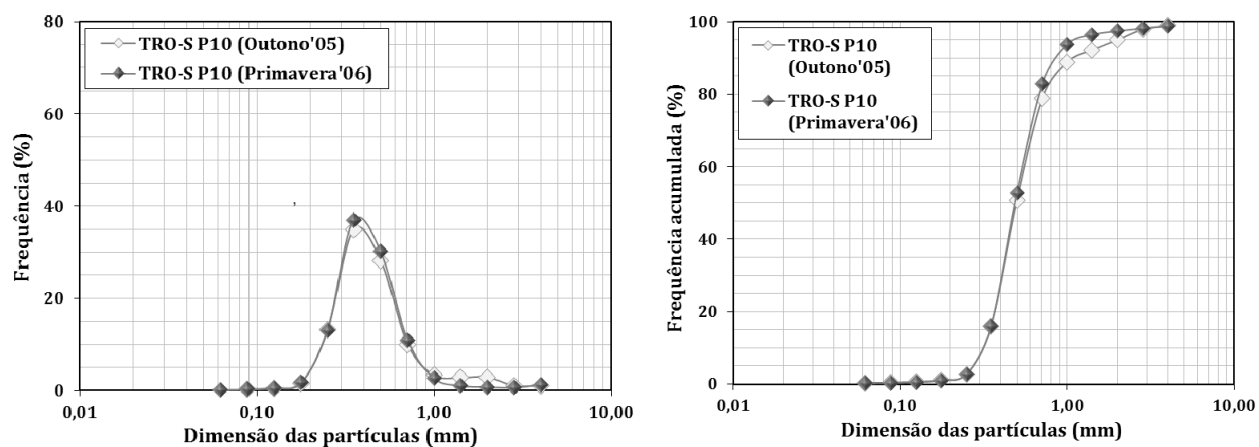


Figura V. 28 – Granulometria da fracção grosseira (partículas de dimensão $>63 \mu\text{m}$) da amostra P10 recolhida no baixo sapal do perfil TRO-S (Sapal da Malha da Costa) no Outono de 2005 e Primavera de 2006.

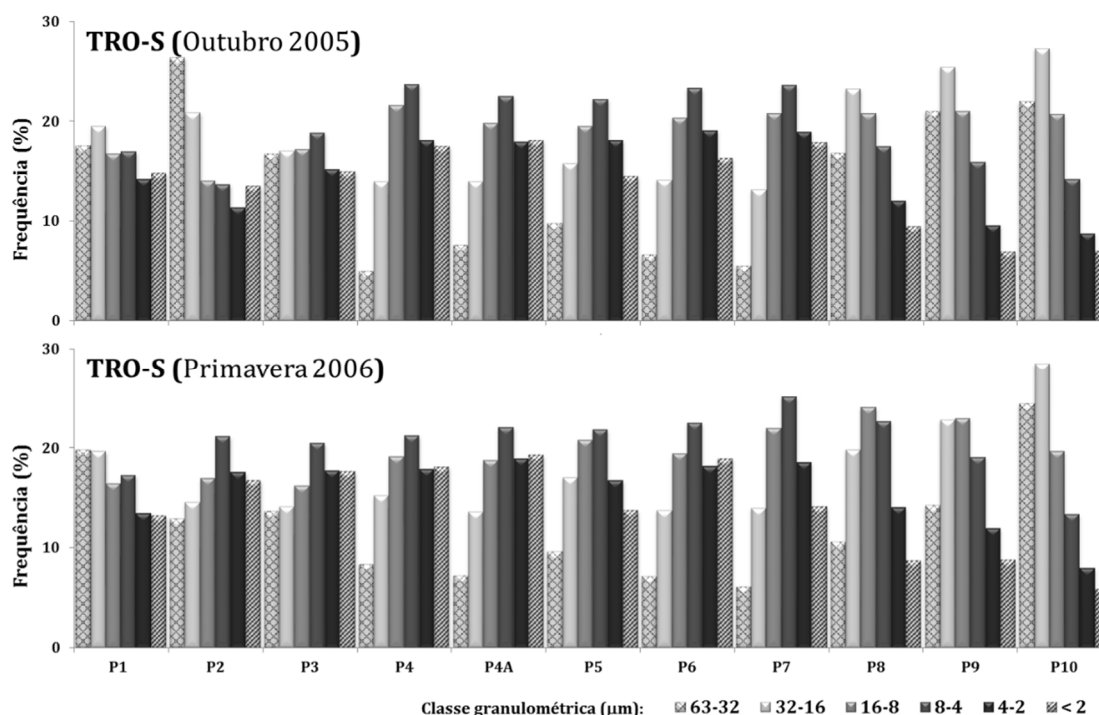


Figura V. 29 – Representação gráfica (histograma) das classes dimensionais da fracção fina (partículas de dimensão <63 µm) dos sedimentos superficiais recolhidos ao longo do domínio intermareal do Sapal da Malha da Costa (perfil TRO-S) em ambas as campanhas de amostragem.

Verifica-se que ao longo de todo o estuário, e em ambas as campanhas de amostragem, o teor em M.O. dos sedimentos vasosos é superior a 10 %, mas esta percentagem não é excedida nos sedimentos arenosos. Somente ao longo do Sapal da Carrasqueira e da Malha da Costa é que é perceptível um incremento do teor em M.O. ao longo do domínio intermareal, do raso de maré para o alto sapal; com o incremento altimétrico, o tempo de submersão dos sedimentos diminui, permitindo a sua colonização por plantas halófitas que contribuem para o aumento desta componente do sedimento quer seja devido à presença dos tecidos subterrâneos da vegetação contemporânea ou da incorporação dos tecidos que entram em senescência. Em ambas as campanhas, ao longo dos diversos perfis de amostragem, verifica-se que de certo modo o teor em água mimetiza o padrão de distribuição espacial do teor em M.O. e é influenciado pela textura do sedimento. Somente em alguns dos sedimentos dos ambientes intermareais do estuário inferior foi detectada pontualmente a presença de CaCO_3 ; embora um teor máximo de ~11 % tenha sido obtido na amostra de raso de maré P1 recolhida no perfil TRO-S na Primavera de 2006, na maioria das amostras esta componente é inferior a 1 %. As amostras compostas por uma componente quártzica significativa são as que exibem teores em água mais baixos, devido ao quartzo ser um elemento inerte e que confere ao sedimento uma maior porosidade/permeabilidade. De um modo geral, o potencial hidrogeniónico dos sedimentos superficiais intermareais do estuário do Sado amostrados na Primavera de 2006 é inferior ao valor obtido nos sedimentos análogos do Outono de 2005, sendo que esta tendência já tinha sido observada, entre campanhas contemporâneas às realizadas no estuário do Sado, em ambientes intermareais do estuário do Lima e do Tejo (Cardoso, 2008). Esta diferença é mais

notória ao longo do perfil ALC-S, havendo um decréscimo de 1,4 a 2,9 unidades, enquanto ao longo dos restantes perfis em ~56 % das amostras a diferença não excede a unidade apesar da diferença máxima observada ser de 4,2 entre as amostras P3 de TRO-S. Durante a amostragem dos sedimentos superficiais efectuou-se a medição do potencial hidrogeniónico e da salinidade da água intersticial, e em todas as estações de amostragem, em que foi possível a medição dos parâmetros físico-químicos, a água apresentou um carácter subácido a subalcalino, sendo que a diferença dos valores de pH medidos na mesma estação, no Outono de 2005 e na Primavera de 2006, não excedeu 0,5; porém, enquanto no estuário inferior a água intersticial exibia salinidades >26 ‰ (água polihalina a hiperhalina) e sem grandes diferenças entre campanhas de amostragem, a salinidade da água intersticial do sedimento da estação P5 do perfil ALC-S era de 12 e 8 ‰ (água mesohalina) no Outono de 2005 e na Primavera de 2006. Ou seja, no estuário inferior os sedimentos intermareais superficiais são imersos em água com características mais marinhas e cujas propriedades físico-químicas não sofreram grandes modificações entre estações do ano; efectivamente, a água do mar medida na praia da Comporta em cada dia de amostragem apresentou características idênticas - água euhalina (~36 ‰), subalcalina (pH = 8,2 (Outono 2005) e 8,0 (Primavera 2006)); estes factores contribuem para que as diferenças de potencial hidrogeniónico exibidas entre campanhas de amostragem nestes sedimentos sejam relativamente pequenas. Porém, a zona de Alcácer do Sal encontra-se perto do limite máximo da cunha salina, e verifica-se um ligeiro decréscimo da salinidade da água intersticial do Outono de 2005 para a Primavera de 2006 que poderá resultar de um maior aporte de água fluvial, que em ambas as campanhas exibia em São Romão do Sado características de água doce (0,1 – 0,3 ‰), subácida a neutra. No decorrer de 2005 grande parte do território de Portugal esteve até Setembro em situação de seca severa e extrema; por exemplo, na estação de monitorização de Grândola os registos de precipitação variaram entre 1 e 34,9 mm (dados disponíveis em snirh.apambiente.pt), resultando numa precipitação acumulada ao longo de 9 meses de aproximadamente 109 mm (dados disponíveis em snirh.apambiente.pt), e dado que o caudal do Sado é influenciado pela precipitação, durante este período a cunha salina dever-se-á ter posicionado mais a montante de Alcácer do Sal. A partir de Outubro de 2005 verificou-se um desagravamento significativo da intensidade da seca em todo o território, mas só em Março de 2006 é que a situação de seca foi dada por terminada em consequência de esse mês ter sido muito chuvoso; nestes 6 meses a precipitação variou entre 37,8 e 122 mm na estação de monitorização de Grândola, o que dever-se-á ter traduzido num maior aporte de água doce ao estuário que obrigou a cunha salina a posicionar-se mais a jusante e diluiu os sais presentes na água intersticial dos sedimentos do Sapal de Alcácer do Sal. Ou seja, entre campanhas de amostragem existe uma maior diferença nas características da água que submerge os sedimentos do Sapal de Alcácer do Sal, que pode justificar as maiores diferenças entre valores de pH entre amostras análogas do perfil de ALC-S.

Moreira (1987) apresenta uma caracterização sedimentológica dos ambientes intermareais do estuário do Sado; de acordo com esta autora o raso de maré é maioritariamente composto por vasas

inconsistentes, devido ao seu elevado teor em água, mas que em alguns locais podem exibir uma porção de areia significativa. Por sua vez, os sedimentos do baixo sapal que se encontram impregnados de água exibem uma textura variável, sendo que o teor em matéria orgânica atinge 11 - 15% nos sedimentos de textura fina, decrescendo para 2 - 7 % nas zonas mais arenosas. Possuem baixos teores de cálcio, sendo sedimentos neutros a ligeiramente alcalinos ($7,0 \leq \text{pH} \leq 7,5$). O alto sapal é de um modo geral composto por lâminas de vasas, com proporções variáveis de argila e silte, cuja estrutura se encontra destruída à superfície pelas raízes da vegetação colonizadora. Estes sedimentos exibem teores elevados em matéria orgânica mas baixos em cálcio, e são subalcalinos ($7,5 \leq \text{pH} \leq 8,0$) devido à elevada salinidade que apresentam. Como raramente são imersos, em períodos de elevada temperatura pode ocorrer a deposição de cloreto de sódio à superfície sob a forma de pequenas placas, sendo também passível de ocorrer a geração de fendas de retracção.

Na presente dissertação verifica-se que os sedimentos do raso de maré nos Sapais de Alcácer do Sal, da Carrasqueira e do Faralhão são essencialmente vasos subácidos a neutros com um máximo de 20 % de partículas de dimensão $>63 \mu\text{m}$, verificando-se um incremento da fracção grosseira pela seguinte ordem $\text{ALC-S} < \text{FAR-S} < \text{CAR-S}$, e exibem teores em M.O. de 11 a 18 %. Só pontualmente, em amostras provenientes dos rasos de maré do estuário inferior, é que foi detectada a presença de CaCO_3 ($<3 \%$). O teor em água é variável mas sempre superior a 100 %, indicativo de uma maior proporção de água relativamente à quantidade de partículas que constituem o sedimento, em resultado do número de horas diárias em que estão sujeitos a imersão (taxas de submersão do raso de maré do Faralhão e da Carrasqueira: 25 - 46 % e 27,5 - 39 %, dados do projecto MicroDyn). Os sedimentos do raso de maré da Malha da Costa são predominantemente arenosos de carácter neutro a subalcalino ($\text{pH} = \sim 7 - 8$), com teores em M.O. inferiores a 5 % e teores em água entre 20,5 e 66 % apesar das taxas de submersão variarem entre 29,5 e 50 % (dados do projecto MicroDyn). Os sedimentos de baixo sapal também são essencialmente vasas no Sapal de Alcácer do Sal, do Faralhão e da Carrasqueira, com uma componente grosseira e de M.O. variável, mas menor na primeira área intermareal relativamente às restantes. No baixo sapal os sedimentos de um modo geral não possuem partículas de CaCO_3 e enquanto no Outono de 2005 apresentam um carácter neutro ($\text{pH} = 7,1 - 7,5$), na Primavera de 2006 os valores do potencial hidrogeniónico dos sedimentos é bastante variável ($\text{pH} = 4,5 - 7,7$) tornando-se mais ácidos em ALC-S e CAR-S. Embora a taxa de submersão dos sedimentos de baixo sapal do Faralhão e da Carrasqueira corresponda a um intervalo de tempo entre ~ 3 e 4 horas e meia por dia (dados do projecto MicroDyn) o teor em água destes sedimentos varia entre aproximadamente 110 e 160 %. No Sapal da Malha da Costa o teor em matéria orgânica e em água é variável em função da textura do sedimento e ambos os parâmetros exibem concentrações inferiores às observadas nas restantes áreas intermareais; contudo, independentemente da textura, os sedimentos são neutros a subalcalinos ($6,9 \leq \text{pH} \leq 8,3$). No alto sapal de Alcácer do Sal, do Faralhão e da Carrasqueira, os sedimentos são vasos e exibem teores em M.O. predominantemente entre 10,5 e 18 %, no alto sapal da Malha da Costa os teores variam entre 3 e 18 %;

contudo em todas as áreas de estudo os sedimentos de alto sapal tendem a não apresentar CaCO_3 na sua constituição. O teor em água destes sedimentos é muito variável em função da textura do sedimento e da estação do ano. O potencial hidrogeniónico dos sedimentos de alto sapal varia ao longo do estuário e tende a ser inferior na Primavera de 2006 comparativamente ao Outono de 2005.

V.4.B. CARACTERIZAÇÃO GEOQUÍMICA

A homogeneidade textural dos sedimentos que caracterizam os ambientes intermareais do Sapal de Alcácer do Sal é atestada pelas concentrações de Al e Si que são semelhantes entre campanhas de amostragem, variando nos seguintes intervalos 8,1 - 8,7 % e 26,9 - 28,3 % (Figura V. 30 e Tabela V. 1 e 2), respectivamente. Outros elementos, geralmente associados a sedimentos de granulometria fina como o K e o Ti também apresentam teores semelhantes entre amostragens, sendo possível estabelecer os respectivos intervalos de concentração em 0,7 - 1,7 % e $\leq 0,4$ % (Figura V. 30 e Tabela V. 1 e 2). De um modo geral, os padrões de variação espacial destes elementos ao longo do perfil ALC-S tendem a ser idênticos. Também o Mn (0,08 - 0,21 %) e o Fe (6,2 - 6,7 %) surgem num intervalo de concentrações relativamente estreito, e o padrão de variação destes dois elementos ao longo de ALC-S tende a ser análogo (Figura V. 30 e Tabela V. 1 e 2). A ausência generalizada de carbonato de cálcio traduz-se em baixas concentrações de Ca, de 0,4 - 0,5 %, em ambas as campanhas de amostragem, e por sua vez o Sr que exhibe um comportamento químico semelhante ao do Ca, também varia ao longo de ALC-S num pequeno intervalo de concentrações (Outono 2005: 98 - 16 mg kg^{-1} ; Primavera 2006: 91 - 113 mg kg^{-1}) (Figura V. 30 e Tabela V. 1 e 2).

O predomínio de sedimentos vasosos ao longo dos ambientes intermareais de FAR-S é reflectido nos teores de Al (6,4 - 7,8 %) e Si (23,3- 25,6 %), verificando-se em função do aumento da componente grosseira ($>63 \mu\text{m}$), composta por quartzo, um incremento do teor em Si, para ~30-34 e ~30 %, que é acompanhado por uma diminuição do teor em Al, para ~3 e ~5 %, nas amostras P1 (em ambas as campanhas de amostragem) e P4 (na Primavera de 2006) (Figura V. 31 e Tabela V. 3 e 4), respectivamente. Por sua vez, o K e o Ti exibem ao longo deste perfil um comportamento análogo ao exibido pelo Al, com teores a variar essencialmente entre 1,8 - 2,0 % e 0,4 - 0,5 que decaem até 1,6 e 0,1 % (Figura V. 31 e Tabela V. 3 e 4), respectivamente. De um modo geral, os teores em Fe (Outono 2005: 5,0 - 5,7 %; Primavera 2006: 4,4 - 5,6 %) tendem a ser constantes ao longo dos ambientes intermareais de FAR-S, enquanto o Mn tende a aumentar do raso de maré para o alto sapal (Outono 2005: 0,05 \rightarrow 0,08 %; Primavera 2006: 0,04 \rightarrow 0,07 %); porém, este padrão é quebrado devido às amostras de carácter arenoso exibirem teores até 5 e 3 vezes inferiores no Outono de 2005 e na Primavera de 2006 (Figura V. 31 e Tabela V. 3 e 4), respectivamente. O teor em Ca nas amostras vasosas, cujo teor em CaCO_3 é inferior a 1 %, varia entre 0,3 e 0,6 %; porém, nas amostras de carácter arenoso, onde foi detectada a presença de CaCO_3 em resultado da presença de bioclastos, os teores em Ca variam

entre 1,3 e 5,4 % (Figura V. 31 e Tabela V. 3 e 4). Embora o Sr consiga substituir o Ca na estrutura cristalina de minerais de carbonato de cálcio, somente na amostra P1 recolhida na Primavera de 2006 é que a seu teor (190 mg kg^{-1}) se destaca dos demais ($89 - 102 \text{ mg kg}^{-1}$), que variam num intervalo de concentrações idêntico ao observado no Outono de 2005 ($86 - 106 \text{ mg kg}^{-1}$) (Figura V. 31 e Tabela V. 3 e 4).

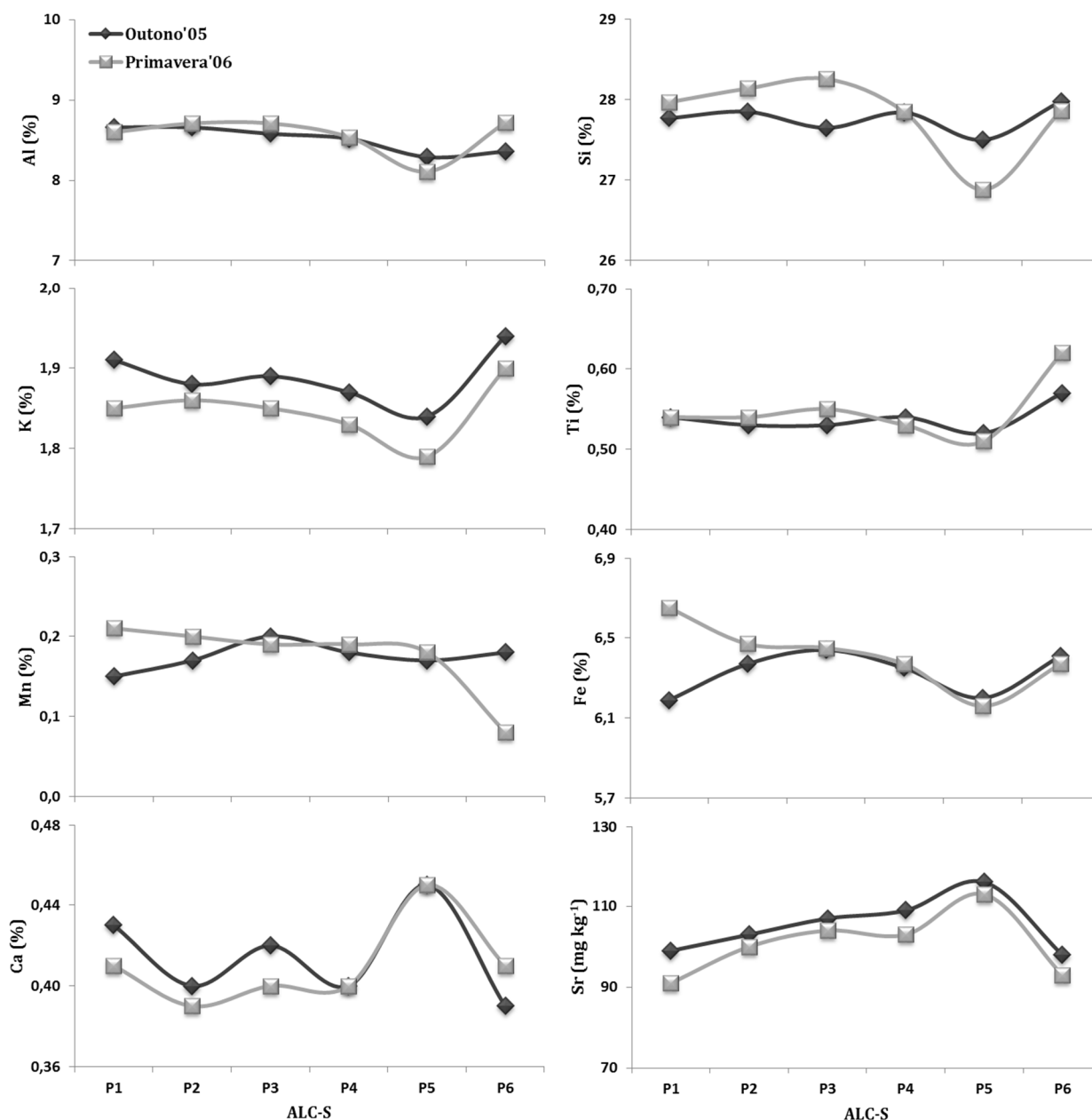


Figura V. 30 – Variação espacial de elementos litogénicos e biogénicos nos sedimentos superficiais intermareais amostrados no Sapal de Alcácer do Sal ao longo do perfil ALC-S.

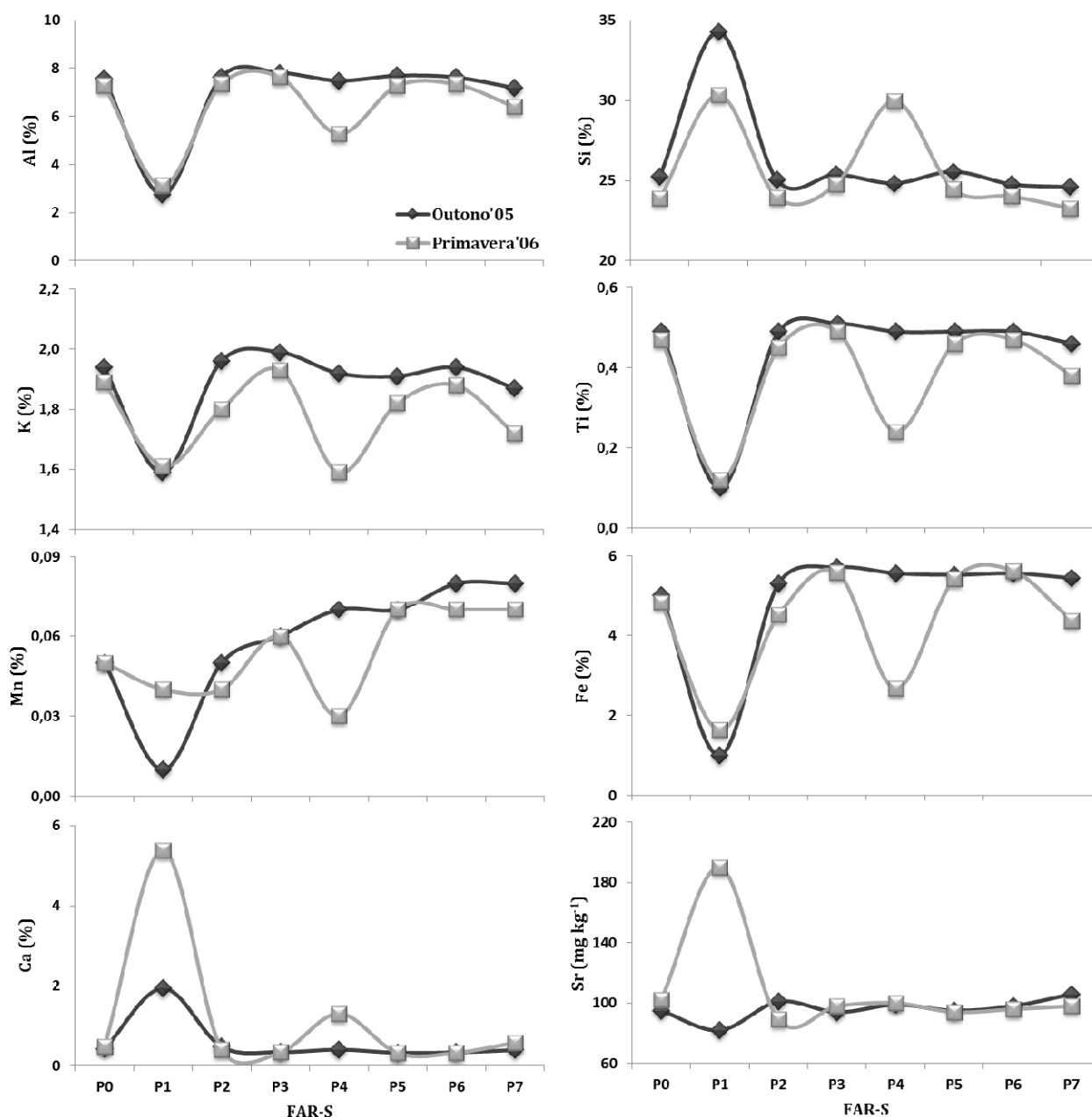


Figura V. 31 – Variação espacial de elementos litogénicos e biogénicos nos sedimentos superficiais intermareais amostrados no Sapal do Faralhão ao longo do perfil FAR-S.

O carácter vasoso dos sedimentos intermareais superficiais do raso de maré e baixo sapal da Carrasqueira encontra-se patente nos teores de Al (6,9 – 7,8 %) e Si (20,7 – 24,1 %) que variam de um modo análogo ao longo de CAR-S (Figura V. 32 e Tabela V. 5 e 6). A amostra P8, recolhida no alto sapal, exhibe teores mais baixos em Al (Outono 2005: 6,0 %; Primavera: 3,5 %) e mais elevados em Si (Outono 2005: 25,4 %; Primavera: 36,3 %) relativamente às restantes amostras, devido a possuir respectivamente 38 e 51 % de partículas de dimensão >63 µm (predominantemente grãos de quartzo). O K (Outono 2005: 1,0 – 1,9 %; Primavera: 1,0 – 1,9 %) e o Ti (Outono 2005: 0,42 – 0,51 %; Primavera: 0,38 – 0,50 %), que de um modo geral variam em pequenos intervalos de concentração e relativamente

semelhantes entre campanhas de amostragem, exibem padrões de variação espacial que mimetizam o exibido pelo Al (Figura V. 32 e Tabela V. 5 e 6). De um modo geral, os teores em Mn decrescem do Outono de 2005 (0,05 – 0,13 %) para a Primavera de 2006 (0,03 – 0,09 %) e o padrão de variação ao longo de CAR-S é grosso modo similar (Figura V. 32 e Tabela V. 5 e 6), embora o teor máximo seja alcançado na amostra P7 e P6 no Outono de 2005 e 2006, respectivamente. Em ambas as campanhas de amostragem verifica-se que o teor em Fe decresce do raso de maré em direcção ao alto sapal (Outono de 2005: 9,3 → 3,6 %; Primavera de 2006: 7,8 → 1,6 %), embora seja visível o decréscimo do teor em Fe do Outono de 2005 para a Primavera de 2006 em diversas estações de amostragem (Figura V. 32 e Tabela V. 5 e 6). De um modo grosseiro, para ambas as campanhas de amostragem, os padrões de variação de Ca e de Sr ao longo de CAR-S são idênticos (Figura V. 32 e Tabela V. 5 e 6); contudo a relação entre os teores mais elevados destes elementos e a presença de CaCO_3 não é tão evidente como nos restantes perfis. Por exemplo, no Outono de 2005 os teores mais elevados em Ca surgem nas amostras P1 a P3 do raso de maré, e embora na amostra P1 e P3 tenha sido detectada a presença de CaCO_3 (2,9 e 1,9, respectivamente) associada a bioclastos, o mesmo não se verificou na amostra P2; por sua vez, na Primavera de 2006 a amostra P4 do raso de maré é a que exhibe o maior teor em CaCO_3 (1,7 %), mas o seu teor em Ca e em Sr não se destaca relativamente às restantes amostras cujo teor em CaCO_3 não excede os 0,4 % (Figura V. 32 e Tabela V. 5 e 6).

A variação dos teores em Al (1,2 – 6,3 %) e Si (27,3 – 45,0 %) nos sedimentos intermareais superficiais do Sapal da Malha da Costa reflectem a variabilidade textural encontrada ao longo de TRO-S, verificando-se que entre campanhas de amostragem o teor obtido em cada estação tende a ser semelhante (Figura V. 33 e Tabela V. 7 e 8). Embora os sedimentos deste perfil sejam maioritariamente arenosos, o conteúdo em partículas de dimensão $<63 \mu\text{m}$ é muito variável e nas amostras P4A e P7, relativamente a ambas as campanhas de amostragem, pode variar entre 40,5 e 70,0 %, motivo pelo qual nestas amostras se observam os teores mais elevados de Al (6,3 – 7,2 %) e opostamente os teores mais baixos de Si (27,3 – 30,5 %). O K, o Ti, o Mn e o Fe apresentam ao longo de TRO-S um comportamento idêntico ao Al e oposto ao Si (Figura V. 33 e Tabela V. 7 e 8), variando em intervalos de concentração idênticos no Outono de 2005 (K: 0,8 – 1,6 %; Ti: 0,02 – 0,35 %; Mn: 27 – 679 mg kg^{-1} ; Fe: 0,2 – 4,0 %) e na Primavera de 2006 (K: 0,7 – 1,7 %; Ti: 0,03 – 0,38 %; Mn: 49 – 683 mg kg^{-1} ; Fe: 0,2 – 4,0 %). Em ambas as campanhas de amostragem estes elementos, com excepção nas amostras P4 e P7, não excedem 1,3 %, 0,2 %, 166 mg kg^{-1} e 1,9 %, respectivamente. O teor em Ca, e consequentemente o teor em Sr, varia ao longo de TRO-S em função da textura do sedimento e da presença de bioclastos de carbonato de (Figura V. 33 e Tabela V. 7 e 8); estes elementos não excedem os 0,4 % e os 100 mg kg^{-1} , respectivamente.

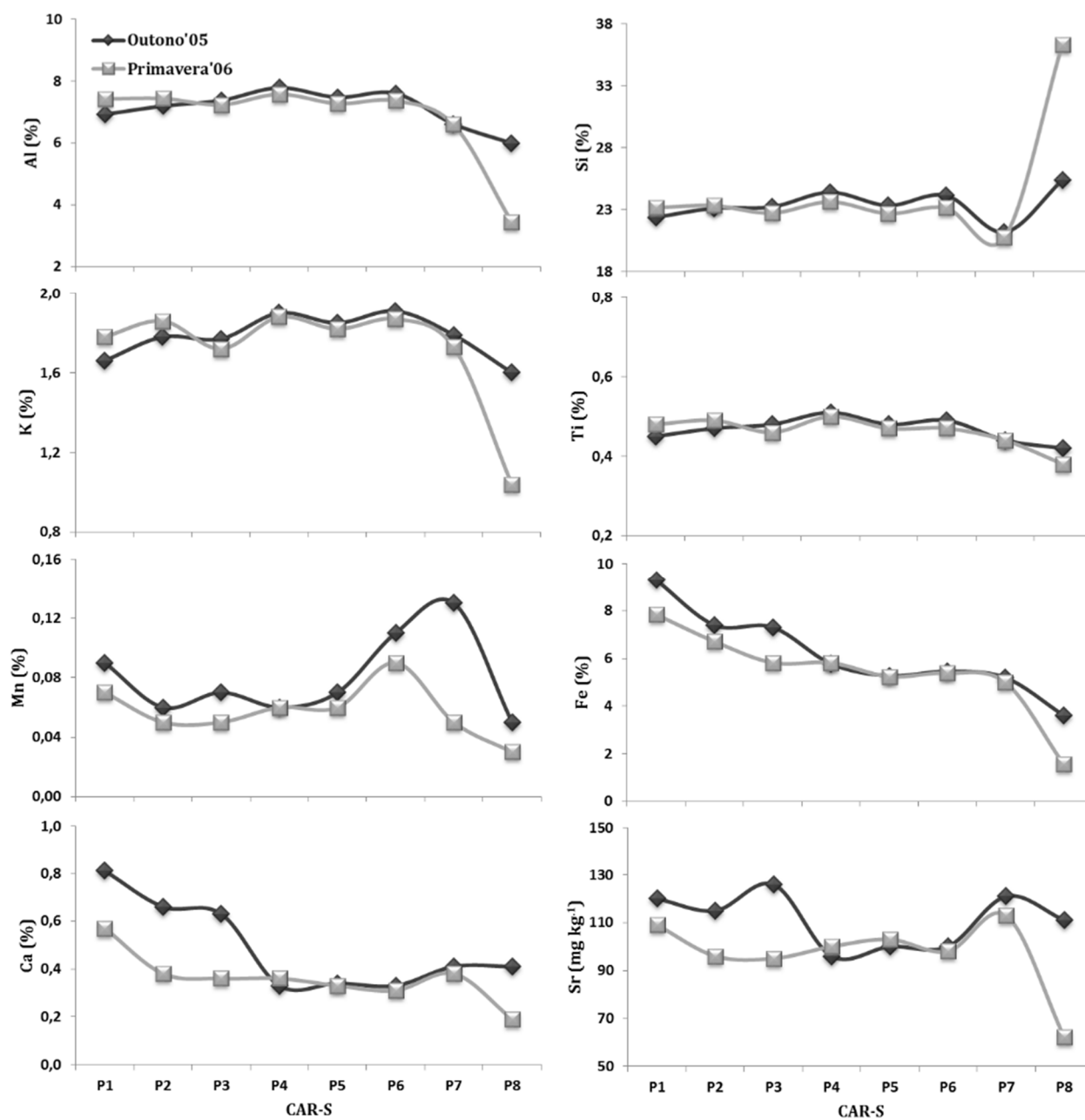


Figura V. 32 – Variação espacial de elementos litogénicos e biogénicos nos sedimentos superficiais intermareais amostrados no Sapal da Carrasqueira ao longo do perfil CAR-S.

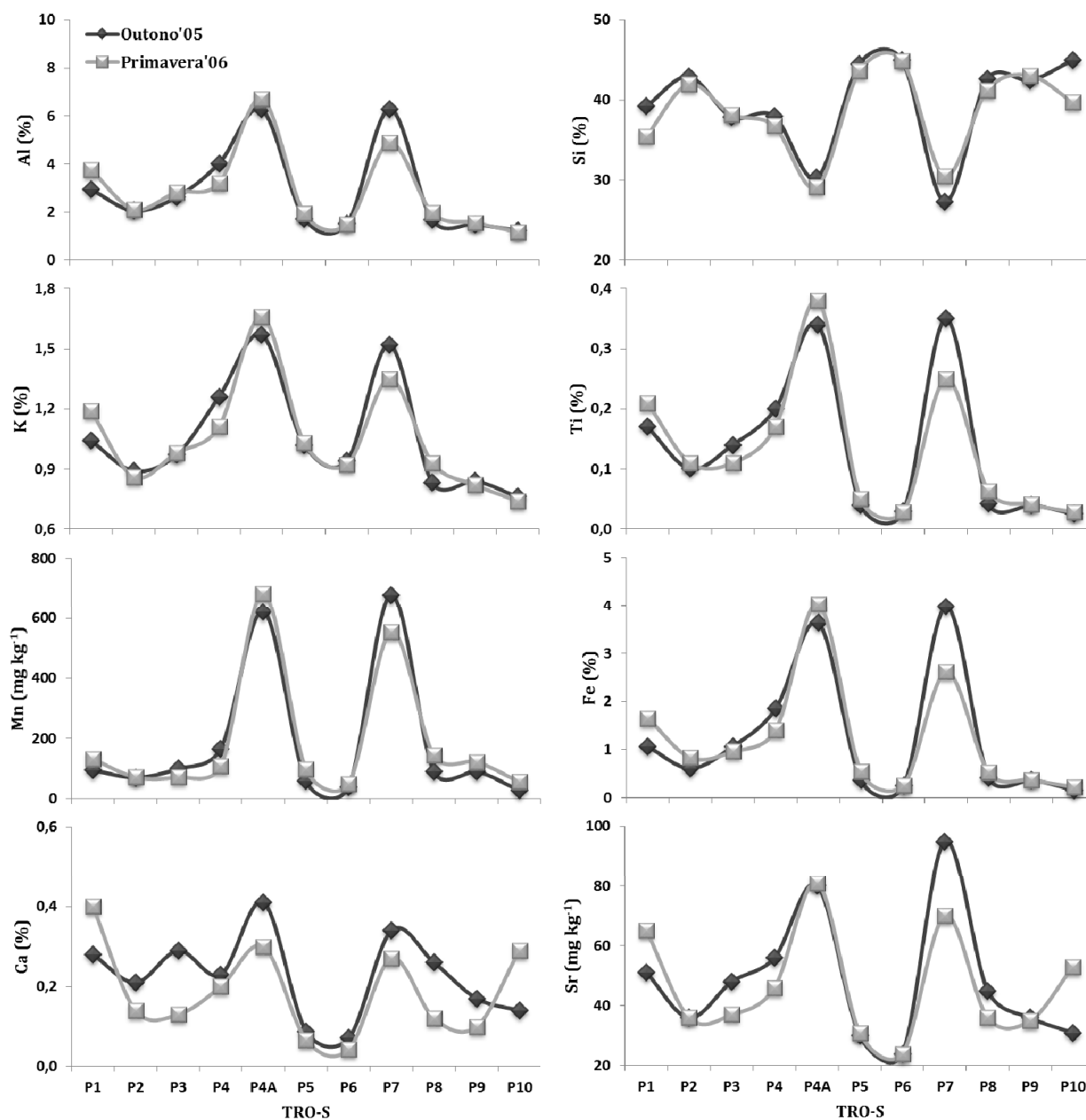


Figura V. 33 – Variação espacial de elementos litogénicos e biogénicos nos sedimentos superficiais intermareais amostrados no Sapal da Malha da Costa ao longo do perfil TRO-S.

Independentemente da área intermareal em estudo ou da posição altimétrica, em termos de elementos indicadores de salinidade o Cl surge sempre em teores de uma a três ordens de grandeza superiores ao S e ao Br, respectivamente (Tabela V. 1 a 8). Porém, estes elementos não exibem o mesmo comportamento ao longo do perfil representativo do Sapal de Alcácer do Sal (Figure V. 34 e Tabela V. 1 e 2). No Outono de 2005 o teor em S diminui ao longo do domínio intermareal com o aumento da cota altimétrica, de 4600 para 2400 mg kg⁻¹; na Primavera de 2006 verifica-se que existe um decréscimo acentuado do teor em Br do raso de maré (amostra P1) para o sapal (amostras P2 a P5), ocorrendo um

súbito aumento em P6 (4700 mg kg⁻¹) que já se encontra em domínio terrestre. Ao longo de ALC-S, e em ambas as campanhas de amostragem, o Cl aparenta seguir o comportamento do teor em água, salientando-se a amostra P5 na Primavera de 2006 com um teor de 3400 mg kg⁻¹. Os sedimentos de raso de maré e alto sapal apresentam teores em Br semelhantes e que não variam entre o Outono de 2005 e a Primavera 2006 (35 – 39 mg kg⁻¹), mas no alto sapal o comportamento deste elemento é variável (Outono 2005: 46 – 111 mg kg⁻¹; Primavera 2006: 10 – 118 mg kg⁻¹) verificando-se que em ambas as campanhas de amostragem na amostra P5 o teor em Br no mínimo duplica o teor obtido nas restantes amostras.

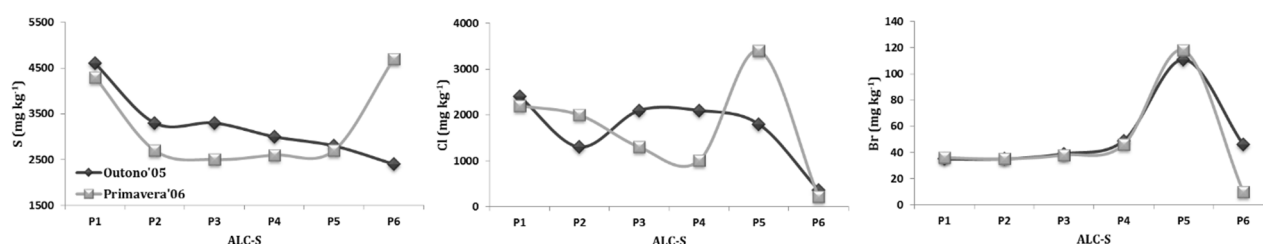


Figura V. 34 – Variação espacial de elementos indicadores de salinidade nos sedimentos superficiais intermareais amostrados no Sapal de Alcácer do Sal ao longo do perfil ALC-S.

Em traços gerais, ao longo de FAR-S os elementos indicadores de salinidade variam paralelamente ao teor em água (Figure V. 9 e 35), com a particular excepção da amostra P5 amostrada na Primavera de 2006, e os respectivos intervalos de concentração estão expressos nas Tabela V. 3 e V. 4. Os baixos teores em S, Cl e Br na amostra P1, em ambas as campanhas de amostragem, resultam do facto do quartzo ser quimicamente inerte, não favorecendo a retenção destes elementos no sedimento.

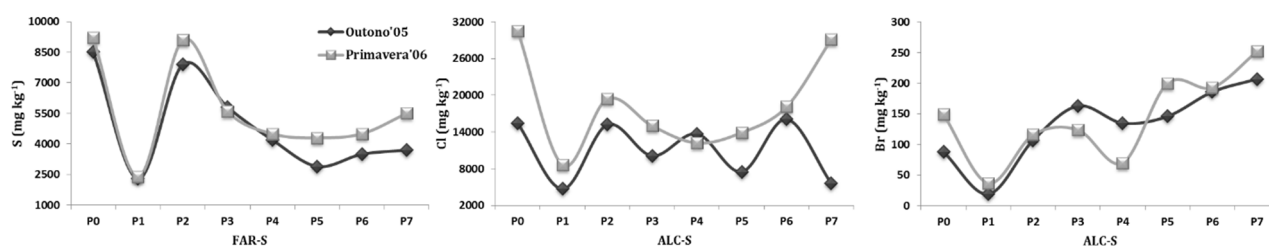


Figura V. 35 – Variação espacial de elementos indicadores de salinidade nos sedimentos superficiais intermareais amostrados no Sapal do Faralhão ao longo do perfil FAR-S.

Ao longo do domínio intermareal do Sapal da Carrasqueira, em ambas as campanhas de amostragem, o Cl e o Br variam espacialmente de forma análoga, que por sua vez reflecte a variação do teor em água ao longo do perfil representativo (Figure V. 36 e Tabela V. 5 e 6). Existe um incremento de ambos os elementos desde o raso de maré em direcção ao limite superior do baixo sapal, verificando-se um

decréscimo acentuado dos seus teores na amostra P8. Relativamente ao S verifica-se que o seu teor tende a diminuir ao longo de CAR-S consoante existe um incremento em cota, exibindo um padrão de variação espacial relativamente semelhante entre campanhas de amostragem (Figure V. 36 e Tabela V. 5 e 6). Os sedimentos amostrados nas estações P1 e P2 apresentam teores de 6500 e 7800 mg kg⁻¹ no Outono de 2005 e de 9500 e 10600 mg kg⁻¹ na Primavera de 2006, respectivamente, que decaem no baixo sapal (estações P3 a P7) para valores compreendidos entre 3700 e 5200 mg kg⁻¹ e alcançam um teor mínimo (Outono 2005: 2600 mg kg⁻¹; Primavera 2006: 2200 mg kg⁻¹) no alto sapal (estação P8).

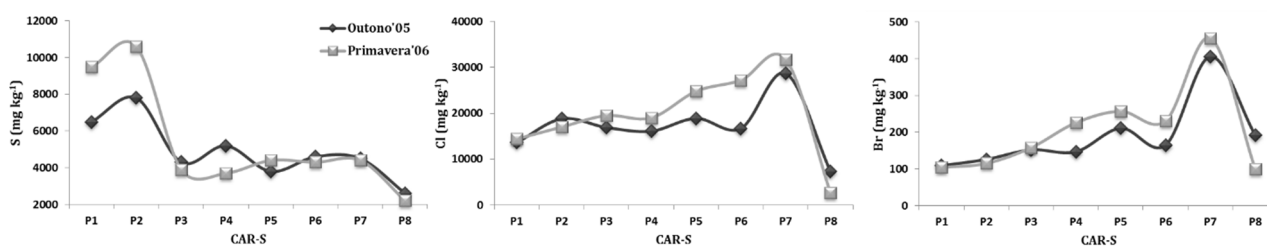


Figura V. 36 – Variação espacial de elementos indicadores de salinidade nos sedimentos superficiais intermareais amostrados no Sapal da Carrasqueira ao longo do perfil CAR-S.

Grosso modo, a padrão de distribuição de Cl e Br ao longo de TRO-S é semelhante entre si e comparativamente ao teor em água (Figure V. 17 e 37). No Outono de 2005 verifica-se que o teor em Cl aumenta ao longo do raso de maré, isto é desde P1 (6100 mg kg⁻¹) até P4 (10800 mg kg⁻¹), e vai diminuindo ao longo do sapal até ao ponto de não ser detectado no sedimento correspondente à estação P10. Na Primavera de 2006 também se verifica o aumento deste elemento ao longo do raso de maré, mas entre as amostras P2 (3700 mg kg⁻¹) e P4A (13800 mg kg⁻¹), e o posterior decréscimo ao longo do sapal até um teor de 1200 mg kg⁻¹ na estação P10; porém este padrão é quebrado na estação P7 cujo aumento pontual em Cl (9000 mg kg⁻¹) está associado ao aumento do teor em água do sedimento. O Br ao longo de TRO-S não excede os 59 mg kg⁻¹ (Figure V. 37 e Tabela V. 7 e 8), sendo os teores observados em cada estação de amostragem relativamente semelhantes entre campanhas de amostragem; exceptuam-se as amostras P4A (Outono 2005: 98 mg kg⁻¹; Primavera 2006: 131 mg kg⁻¹) e P7 (Outono 2005: 385 mg kg⁻¹; Primavera 2006: 228 mg kg⁻¹). O S também exhibe um padrão de distribuição ao longo do domínio intermareal semelhante ao do teor em água em ambas as campanhas (Figure V. 17 e 37), sendo a excepção mais notória o decréscimo do seu teor ao longo do raso de maré, entre P1 (6700 mg kg⁻¹) e P4A (2500 mg kg⁻¹).

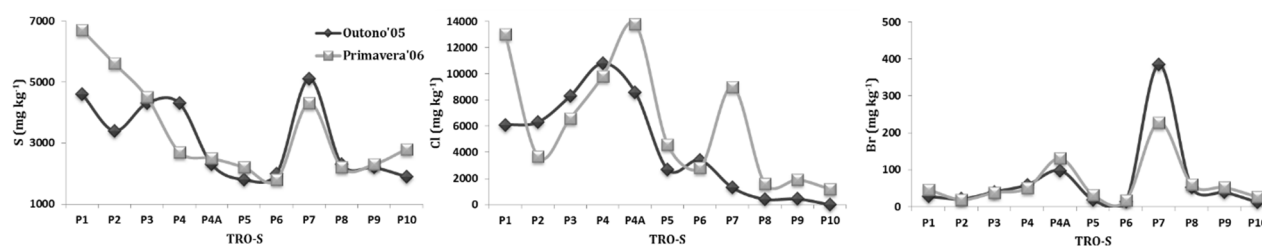


Figura V. 37 – Variação espacial de elementos indicadores de salinidade nos sedimentos superficiais intermareais amostrados no Sapal da Malha da Costa ao longo do perfil TRO-S.

No Outono de 2005 os metais Cr, Ni, Cu, Zn e Pb ocorrem ao longo do domínio intermareal de Alcácer do Sal num estreito intervalo de concentrações; porém, na Primavera de 2006 observa-se uma redução do teor em Cr e Pb em função da cota altimétrica, de 137 e 61 mg kg^{-1} na estação P1 para 109 e 35 mg kg^{-1} na estação P6, respectivamente (Figura V. 38 a 42 e Tabela V. 1 e 2). Quanto aos restantes metais, os seus teores tendem a ser constantes entre as estações P1 e P5 (Ni = 51 – 57 mg kg^{-1} , Cu = 102 – 104 mg kg^{-1} e Zn = 509 – 586 mg kg^{-1}), ocorrendo um acentuado decréscimo no sedimento da estação P6 (Ni = 39 mg kg^{-1} , Cu = 56 mg kg^{-1} e Zn = 122 mg kg^{-1}) (Figura V. 38 a 42 e Tabela V. 1 e 2).

A concentração destes 5 metais no Sapal do Faralhão é claramente influenciada pela textura do sedimento, sendo que os sedimentos vasosos exibem concentrações mais elevadas que os sedimentos arenosos e que são constantes ao longo de FAR-S (Figura V. 38 a 42 e Tabela V. 3 e 4). No Sapal da Carrasqueira o Cr, em ambas as campanhas de amostragem, tende a surgir em concentrações mais elevadas nos sedimentos de raso de maré (estações P1 a P4), e decresce ao longo do sapal alcançando o teor mínimo na estação P8 (Outono 2005: 69 mg kg^{-1} ; Primavera 2006: 38 mg kg^{-1}) (Figura V. 38 e Tabela V.5 e 6). Os teores de Ni relativos à campanha de amostragem do Outono de 2005 variam ao longo de CAR-S entre 34 – 54 mg kg^{-1} , enquanto na campanha da Primavera de 2006 os teores deste metal tendem a ser constantes entre P1 e P7 (43 – 50 mg kg^{-1}) e a amostra P8 destaca-se pelo seu baixo teor, de 18 mg kg^{-1} (Figura V. 39 e Tabela V.5 e 6). Por sua vez, existe um ligeiro incremento do Cu entre a estação P1 e P7 em ambas as campanhas de amostragem, e é igualmente na estação P8 que se obtém as concentrações mais baixas deste metal (Outono 2005: 50 mg kg^{-1} ; Primavera 2006: 29 mg kg^{-1}) (Figura V. 40 e Tabela V.5 e 6). No Outono de 2005 o teor em Zn é constante ao longo de CAR-S (225 – 292 mg kg^{-1}) com excepção nas amostras P7 (417 mg kg^{-1}) e P8 (38 mg kg^{-1}) que correspondem respectivamente ao teor máximo e mínimo deste metal; enquanto na Primavera de 2006 o teor em Zn diminui do raso de maré em direcção ao alto sapal, os teores mais elevados ocorrem nas estações P1 e P2 (331 e 313 mg kg^{-1}); entre P3 e P7 os teores são inferiores, variando no intervalo de 190 – 252 mg kg^{-1} e em P8 ocorre o teor mais baixo em Zn (67 mg kg^{-1}) (Figura V. 41 e Tabela V.5 e 6). De um modo geral, em ambas as campanhas de amostragem, o teor em Pb varia em intervalos de concentração semelhantes, diminuindo do raso de maré para o alto sapal (Outono 2005: 77 → 36 mg kg^{-1} ; Primavera 2006: 74 → 28 mg kg^{-1}) (Figura V. 42 e Tabela V.5 e 6); porém, este padrão é

interrompido na estação P7 (Outono 2005: 56 mg kg⁻¹; Primavera 2006: 51 mg kg⁻¹) devido ao sedimento exibir teores mais elevados que as amostras adjacentes. Também no Sapal da Malha da Costa o teor em Cr, Ni, Cu, Zn e Pb varia em função da textura do sedimento, com as amostras das estações P4A e P7 a destacarem-se relativamente às amostras de carácter mais arenoso (Figura V. 38 a 42 e Tabela V. 7 e 8).

Os teores máximos de Cr e Pb obtidos nos ambientes intermareais do estuário do Sado excedem aqueles apresentados por Valença *et al.* (2012), relativos a 25 anos de amostragem de sedimentos superficiais em 6 estações de amostragem distribuídas ao longo do mesmo estuário no âmbito do programa de monitorização “Vigilância da Qualidade do Meio Marinho”, e ocorre a situação inversa relativamente aos teores de Ni, Zn e Pb. (Tabela V. 9). Os sedimentos amostrados nas estações localizadas nas imediações da cidade de Setúbal e do complexo industrial da Mitrena apresentaram teores médios de Cu de 318 e 558 mg kg⁻¹, respectivamente; porém, nas estações no Canal da Marateca, em frente ao Canal de Alcácer e na zona montante do Canal de Alcácer os teores máximos deste metal variam entre cerca de 50 e 100 mg kg⁻¹, embora o teor médio não exceda os 50 mg kg⁻¹. O teor médio em Zn é superior nos sedimentos nas imediações do complexo industrial da Mitrena (~400 mg kg⁻¹), porém, o valor máximo de ~1000 mg kg⁻¹ é observado na estação na zona montante do Canal de Alcácer.

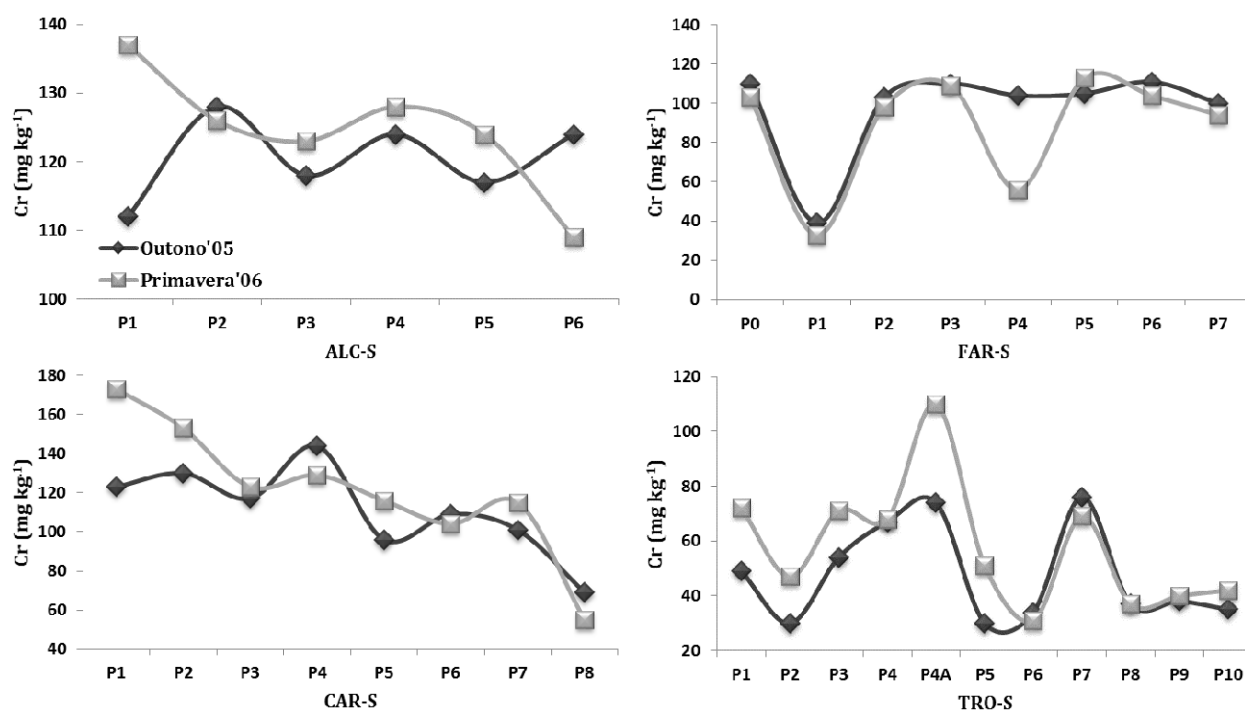


Figura V. 38 – Variação espacial do teor em Cr nos sedimentos superficiais de raso de maré e sapal amostrados nos principais ambientes intermareais do estuário do Sado.

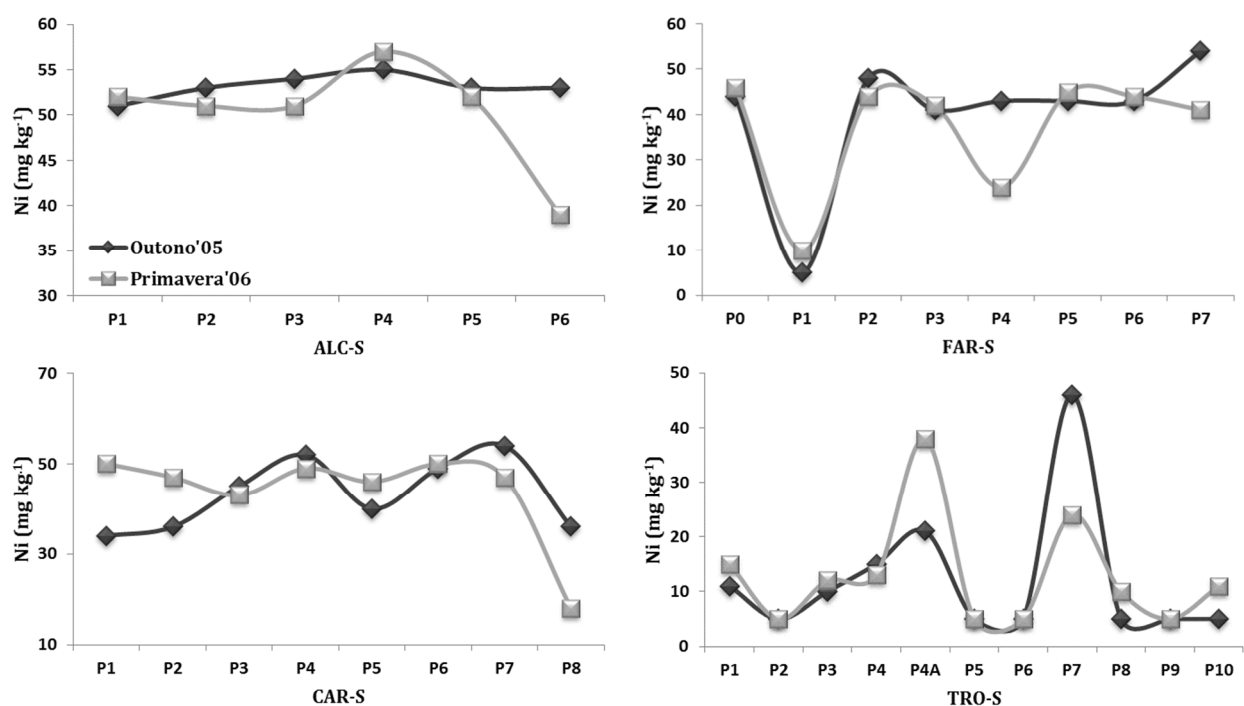


Figura V. 39 – Variação espacial do teor em Ni nos sedimentos superficiais de raso de maré e sapal amostrados nos principais ambientes intermareais do estuário do Sado.

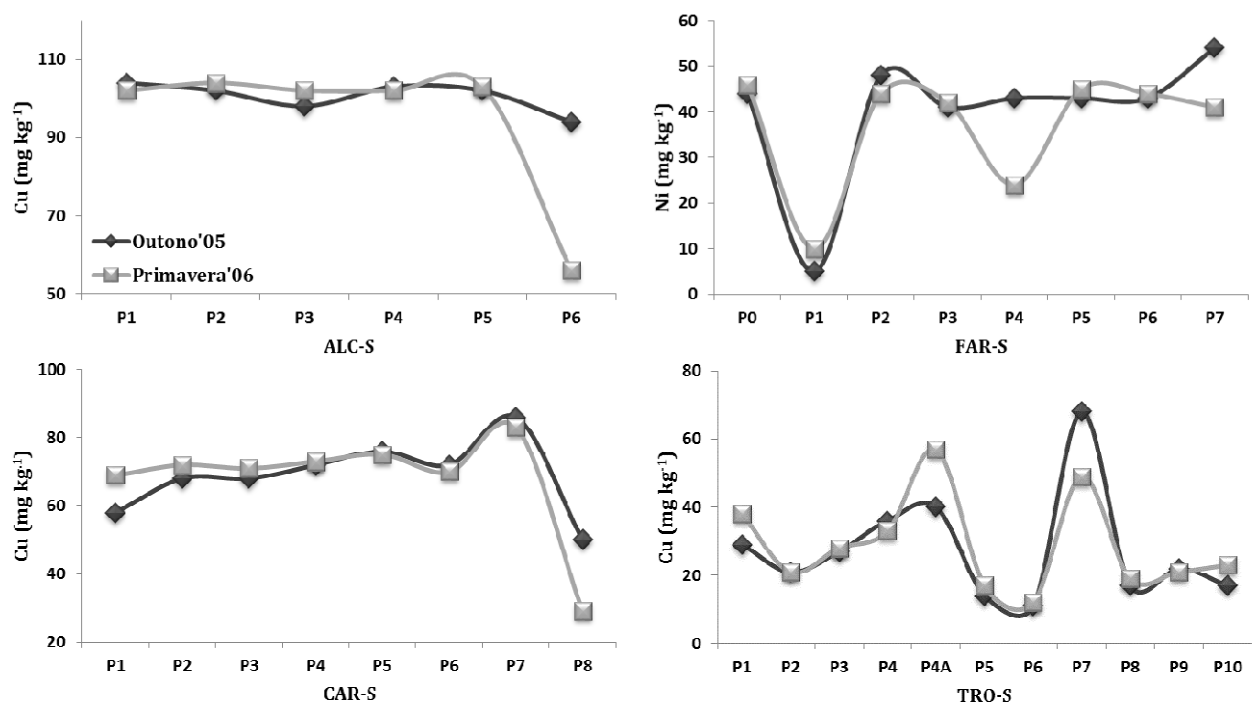


Figura V. 40 – Variação espacial do teor em Cu nos sedimentos superficiais de raso de maré e sapal amostrados nos principais ambientes intermareais do estuário do Sado.

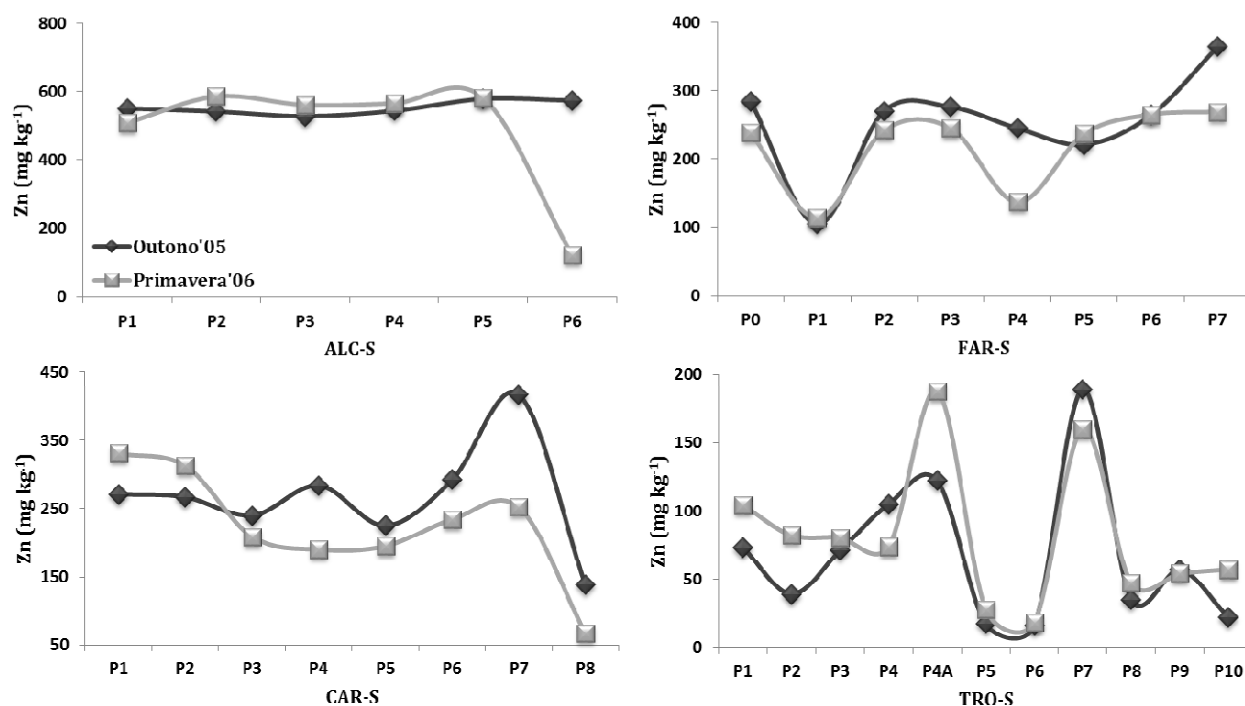


Figura V. 41 – Variação espacial do teor em Zn nos sedimentos superficiais de raso de maré e sapal amostrados nos principais ambientes intermareais do estuário do Sado.

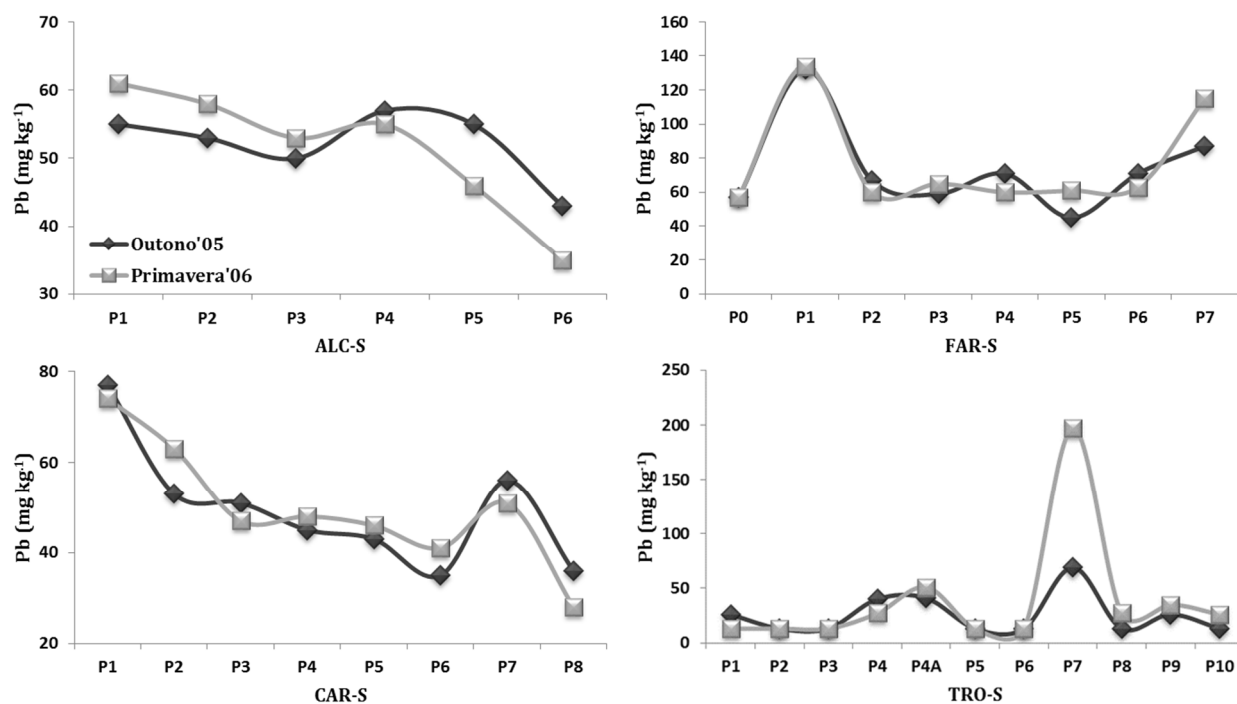


Figura V. 42 – Variação espacial do teor em Pb nos sedimentos superficiais de raso de maré e sapal amostrados nos principais ambientes intermareais do estuário do Sado.

Tabela V. 9 – Concentrações de metais nos sedimentos superficiais do estuário do Sado.

CONCENTRAÇÕES DE METAIS (mg kg ⁻¹)	Cr	Ni	Cu	Zn	Pb
Estuário do Sado (1985 – 2005) (Valença <i>et al.</i> , 2012)	1 - 121	1 - 176	~558	~1000 (máx.)	1 - 113
Canal Sul e Norte (estuário inferior) (Caeiro <i>et al.</i> , 2005)	0,6 - 63	-	1 - 191	2,1 - 507	2 - 69
Áreas intermareais (Outono 2005)	30 - 144	<10 - 55	11 - 104	16 - 579	<26 - 132
Áreas intermareais (Primavera 2006)	31 - 173	<10 - 57	12 - 104	18 - 586	<26 - 197

De acordo com Caeiro *et al.* (2005) os teores mais elevados dos metais analisados ocorreram ao longo da margem direita do estuário, junto ao complexo industrial da Mitrena e à cidade de Setúbal; porém enquanto os teores em Cu obtidos nos sedimentos em estudo na presente dissertação estão compreendidos no intervalo de concentrações deste metal nos sedimentos do Canal do Sul e Norte, o teor máximo de Cr, Zn e Pb nas áreas intermareais é superior às concentrações existentes nos sedimentos desses dois canais (Tabela V. 9), sendo que estas diferenças devem estar associadas à textura dos sedimentos.

Dada a variabilidade textural dos sedimentos intermareais superficiais procedeu-se à normalização geoquímica dos teores dos cinco metais com recurso ao Al como normalizador (Figura V.43); porém, ao longo dos perfis representativos algumas amostras exibem, para um dado metal, conteúdos proporcionalmente mais elevados e/ou menores comparativamente à maioria das amostras, o que implica que os intervalos do rácio [metal]/[Al] apresentem uma maior amplitude. De um modo geral, o intervalo do rácio Cr/Al é mais amplo e exhibe valores mais elevados no Outono de 2005. Os sedimentos recolhidos ao longo de TRO-S exibem rácios Cu/Al mais elevados comparativamente aos observados nas restantes áreas intermareais, sendo que em ambas as campanhas de amostragem as amostras P4A e P7 exibem rácios mais baixos comparativamente às restantes amostras do perfil. O intervalo dos teores Al-normalizados em Ni e Cu é idêntico entre campanhas de amostragem; porém, verifica-se que após a mitigação do efeito textural, o conteúdo em Ni nos sedimentos é relativamente semelhante ao longo do estuário mas que os sedimentos do Sapal da Malha da Costa exibem conteúdos em Cu mais elevados comparativamente aos sedimentos recolhidos nas restantes áreas intermareais. Por sua vez, os sedimentos do Sapal de Alcácer do Sal exibem proporcionalmente um conteúdo em Zn superior ao detectado nos sedimentos do estuário inferior; na Primavera de 2006 os valores do rácio Zn/Al correspondem a um amplo intervalo de valores devido ao sedimento recolhido na estação P6 apresentar 4 a 5 vezes menos Zn que as restantes amostras recolhidas ao longo de ALC-S, embora o seu teor em Al seja idêntico. O intervalo de valores de Zn/Al no Outono de 2005 em ALC-S deve-se somente ao elevado teor em Zn na amostra recolhida na estação P7 (417 mg kg⁻¹). Os teores Al-normalizados de Pb

observados no Sapal de Alcácer do Sal são ligeiramente inferiores aos obtidos no Sapal do Faralhão e da Carrasqueira; porém, nestas duas áreas intermareais os rácios Pb/Al são semelhantes entre si e entre campanhas de amostragem, embora na figura 33 o rácio Pb/Al em ambas as campanhas de amostragem efectuadas ao longo de FAR-S surja num intervalo bastante amplo, tal se deve à existência da amostra P1 cujo valor é 4 vezes superiores aos obtidos nos restantes sedimentos do mesmo perfil. É no sapal da Malha da Costa que se observa a maior amplitude de rácios Pb/Al, mesmo não considerando a amostra obtida da estação P7 na Primavera de 2006, que apresenta um teor em Pb e Al de 197 mg kg^{-1} e 4,9 %, respectivamente, resultanto num rácio entre estes elementos pelo menos ~ 2 vezes superior ao observado nas restantes amostras de sedimento recolhidas ao longo de TRO-S.

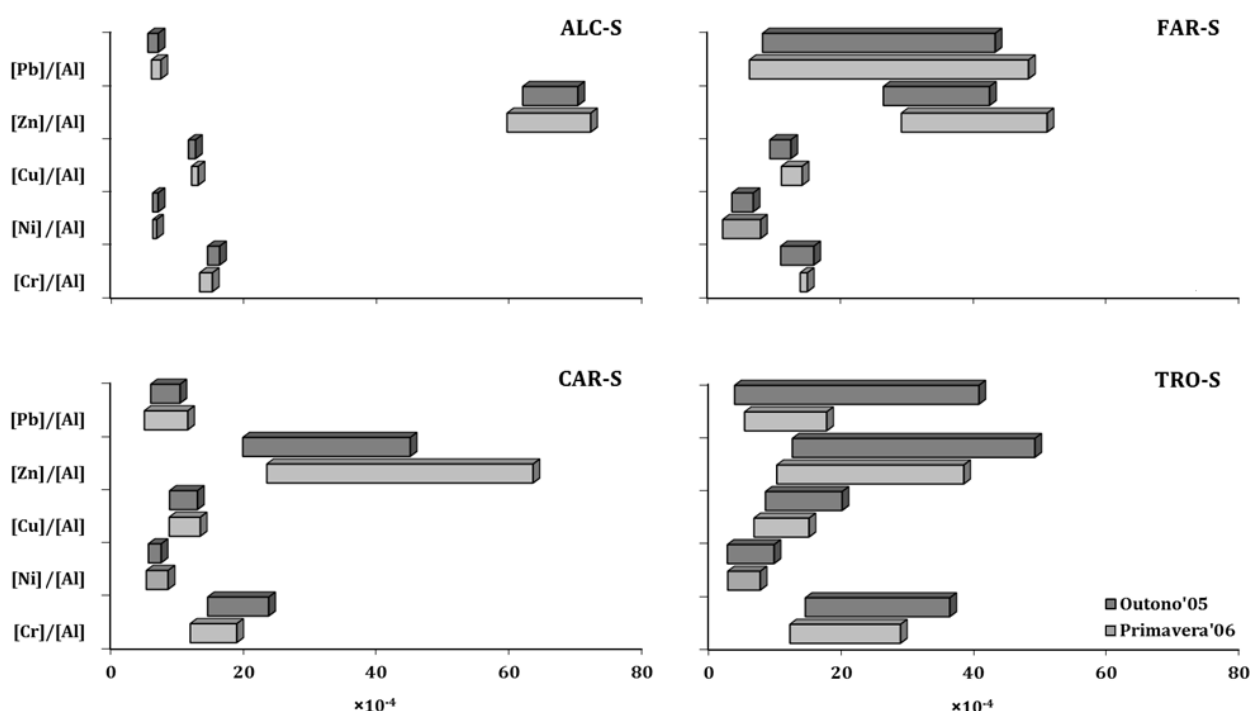


Figura V. 43 – Intervalo de variação das concentrações Al-normalizadas de metais em sedimentos superficiais amostrados nas principais áreas intermareais do estuário do Sado no Outono de 2005 e na Primavera de 2006.

Estas observações vão de encontro aos resultados obtidos por Cortesão (2002) que, com base na análise geoquímica de 50 amostras de sedimentos estuarinos superficiais recolhidos ao longo de todo o estuário entre 1987 e 1990, verificou que de um modo geral, os teores Al-normalizados em Zn apresentam valores mais elevados na zona montante do Canal de Alcácer, com um valor máximo de 182×10^{-4} nas imediações de Alcácer do Sal, estando os restantes valores do rácio Zn/Al no estuário superior compreendidos no intervalo de 24×10^{-4} e 130×10^{-4} , enquanto no estuário inferior os valores variam entre 13×10^{-4} e 103×10^{-4} , com excepção de dois valores de 135×10^{-4} e 167×10^{-4} em amostras recolhidas sob a influência do complexo industrial da Marateca. Porém, no estuário inferior os rácios

Zn/Al mais baixos foram observados ao longo do Canal da Marateca e existem diferenças significativas entre os valores obtidos no Canal Sul e Norte, cujo valor médio é de 63×10^{-4} e 75×10^{-4} , sendo os valores mais elevados obtidos nas amostras recolhidas junto à zona urbana de Setúbal e do complexo industrial da Mitrena. Relativamente ao Cr, Ni, Cu e Pb os teores Al-normalizados máximos foram observados no estuário inferior – 31×10^{-4} , 24×10^{-4} , 62×10^{-4} e 36×10^{-4} , respectivamente; porém, enquanto para o Cr, Cu e Pb os valores máximos ocorreram na mesma estação junto ao complexo industrial da Mitrena, o Ni exibiu o seu máximo nas proximidades de Setúbal. Também o Cu e o Pb exibem diferenças significativas em termos dos seus teores Al-normalizados entre os sedimentos provenientes do Canal Sul e Norte, sendo mais elevados no Canal Norte, devido à influência de descargas de efluentes urbanos e industriais. Para estes dois metais também é no Canal da Marateca que surgem os teores Al-normalizados mais baixos do estuário. O Cr e o Ni não exibem diferenças significativas entre o Canal Sul e Norte, e os sedimentos exibem teores Al-normalizados destes dois metais mais elevados que os obtidos nos sedimentos do Esteiro da Marateca.

Estas observações são reflexo da existência de duas fontes principais de metais para o estuário do Sado. Os elevados teores em Zn nos sedimentos do Sapal de Alcácer revelam a importância das minas de pirite situadas na bacia de drenagem do rio Sado como fonte de origem antropogénica deste metal, enquanto os efluentes industriais e urbanos situados na margem direita do estuário inferior do Sado são os principais responsáveis por concentrações mais elevadas dos restantes metais nas áreas intermareais do estuário inferior. Especialmente em resultado das actividades mineiras ocorrentes na bacia hidrográfica, o Zn é veiculado em elevadas concentrações ao longo do rio Sado, sendo que este importante contributo fluvial é de cariz sazonal e essencialmente efectuado sob a forma particulada (Cortesão, 2002). No estuário superior diversos processos promovem a deposição dos sedimentos transportados pelo rio Sado e conduzem ao aumento das concentrações em Zn nesta zona do estuário; e embora o material em suspensão também se encontre enriquecido noutros metais a sua incorporação nos sedimentos do Canal de Alcácer é inferior à que se verifica nos sedimentos depositados no Canal Norte do estuário inferior em resultado de contributos de fontes urbanas e industriais. Por este motivo, é que nos sedimentos do Sapal de Alcácer do Sal os teores em Zn tendem a ser 6 a 7 vezes mais elevados comparativamente às concentrações de referência para a bacia hidrográfica do Sado (Quevauviller *et al.*, 1989), enquanto no estuário inferior são no máximo 5 vezes superiores. Em todos os sedimentos intermareais analisados o Ni surge em concentrações similares às da bacia hidrográfica e o Cu em concentrações aproximadamente 3 vezes superior. Quanto ao Pb no Sapal de Alcácer do Sal os sedimentos apresentam concentrações deste metal semelhantes à da bacia hidrográfica; porém verifica-se que nos sedimentos do Sapal do Faralhão e da Carrasqueira o teor obtido é 3 e duas vezes superior ao valor de referência, respectivamente, e no Sapal da Malha da Costa os sedimentos amostrados exibem concentrações 1,6 e 4,6 vezes mais elevadas no Outono de 2005 e na Primavera de 2006, respectivamente.

V.4.C. AVALIAÇÃO DE VARIABILIDADE ESPACIAL E TEMPORAL (SAZONALIDADE) DOS PARÂMETROS SEDIMENTOLÓGICOS E GEOQUÍMICOS

A eventual ocorrência de diferenças significativas dos parâmetros sedimentológicos e geoquímicos analisados ao longo do estuário do Sado (variabilidade espacial) e entre campanhas de amostragem (sazonalidade) foi aferida através de testes estatísticos com recurso ao *software* IBM SPSS Statistics (Versão 22), cuja escolha depende se esses parâmetros apresentam uma distribuição gaussiana, considerando-se sempre um intervalo de confiança de 95 % e um nível de significância de 0,05. Dado que cada perfil é constituído por um número reduzido de amostras ($n = 6 - 12$) a aplicação de testes de normalidade não são muito úteis, uma vez que não existe informação suficiente para se efectuar com confiança inferências relativas à forma da curva de distribuição de toda a população. Assim sendo, agrupou-se para cada estação do ano todos os dados associados ao mesmo parâmetro sedimentológico ou geoquímico e em cada conjunto de dados, composto por 33 amostras, aplicou-se o teste Shapiro-Wilk que demonstrou que a maioria dos parâmetros em estudo não apresenta uma distribuição gaussiana, com excepção do pH e dos teores em água, M.O. e Cr nos sedimentos recolhidos ao longo do estuário do Sado na Primavera de 2006. Assim sendo, recorreu-se a testes estatísticos não paramétricos de modo a averiguar eventual variabilidade espacial e sazonalidade de um total de 21 variáveis. O teste de Kruskal-Wallis indica que, independentemente da estação do ano em que as amostras foram recolhidas, todas as variáveis em análise exibem variabilidade espacial ao longo do estuário do Sado, excepto o teor em CaCO_3 no Outono de 2005 e o teor em S na Primavera de 2006; ou seja, isto significa que em pelo menos um dos perfis a média da distribuição dos parâmetros sedimentológicos e geoquímicos é distinta comparativamente à obtida nos restantes. Para se averiguar se existem diferenças significativas entre os resultados entre pares de amostras recolhidas no mesmo local em estações do ano distintas aplicou-se o teste dos postos sinalizados de Wilcoxon de amostras relacionadas, constatando-se que em termos de pH, Si, Cl, K e Sr existem diferenças significativas entre os resultados obtidos em cada campanha de amostragem.

Uma vez que a distribuição dos metais nos sedimentos pode ser influenciada pela textura, repetiu-se o mesmo procedimento estatístico para os teores em Cu, Ni, Cu, Zn e Pb normalizados relativamente ao Al, sendo que a distribuição do rácio Ni/Al em ambas as campanhas de amostragem é gaussiana, e no Outono de 2005 o Cu após normalização com o Al também exhibe o mesmo tipo de distribuição. Comparando a mediana da distribuição de cada um dos parâmetros em estudo, através do teste Kruskal-Wallis, não existe variabilidade espacial destes rácios, com excepção do rácio Pb/Al. Do ponto de vista temporal, o teste de U de Mann-Whitney indica que, para o conjunto de dados composto por um total de 33 amostras, somente o rácio Cu/Al é que exhibe uma diferença significativa entre a mediana da distribuição desta variável relativa a cada campanha de amostragem; porém, de acordo com o teste dos postos sinalizados de Wilcoxon de amostras relacionadas existe sazonalidade dos teores Al-normalizados em Cr e Pb, sendo o rácio Cr/Al superior em $\frac{2}{3}$ das amostras recolhidas na Primavera

comparativamente às respectivas amostras análogas recolhidas no Outono de 2005 e ocorrendo a situação oposta para o rácio Pb/Al.

V.4.D. AVALIAÇÃO DO GRAU DE CONTAMINAÇÃO DOS SEDIMENTOS SUPERFICIAIS DAS PRINCIPAIS ÁREAS INTERMAREAIS DO ESTUÁRIO DO SADO

Considerando os valores de *background* geoquímico¹ calculados para o estuário do Sado no capítulo anterior, determinou-se o Factor de Enriquecimento (F.E.) em Cr, Ni, Cu, Zn e Pb nos sedimentos superficiais do Sapal de Alcácer do Sal (Perfil ALC-S); para os sedimentos superficiais das áreas intermareais do estuário inferior somente se avaliou o F.E. dos últimos três metais, devido à inexistência de valores de *background* geoquímico de Cr e Ni nesta zona do estuário (Figura V. 44 e Tabela V.10 e 13). Os sedimentos superficiais que caracterizam os ambientes de raso de maré e sapal em Alcácer do Sal não exibem enriquecimento em nenhum dos cinco metais ($F.E. < 1,5$) e a diferença de valores entre campanhas de amostragem tende a ser mínima, embora se verifique que na estação P6 os F.E. de todos os metais analisados são inferiores nos sedimentos amostrados na Primavera de 2006 devido a esta exibir um conteúdo em metais menor, mas um teor em Al idêntico à amostra recolhida no Outono de 2005 (Figura V. 44 e Tabela V. 10). Por sua vez, os sedimentos superficiais que caracterizam os ambientes intermareais do estuário inferior tendem a exibir um enriquecimento mínimo a moderado em Cu, Zn e Pb ($1,5 \leq F.E. < 5,0$), independentemente da estação do ano em que foram amostrados, mas em 8 amostras dos perfis FAR-S e TRO-S alcançam o patamar do enriquecimento significativo ($5,0 \leq F.E. \leq 18$) (Figura V. 44 e Tabela V. 11 e 13). No Sapal do Faralhão destaca-se o par de amostras recolhidas na estação P1, que exibem teores em Pb na ordem dos 130 mg kg^{-1} , responsáveis por um enriquecimento significativo do sedimento neste metal que se reflecte em F.E. de 17,9 e de 16,0 para a amostragem efectuada no Outono de 2005 e na Primavera de 2006 (Figura V. 44 e Tabela V. 11), respectivamente; este enriquecimento, notoriamente mais elevado, deverá resultar da existência de fragmentos de cerâmica vermelha, uma vez que o Pb é utilizado no processo de esmaltagem associado à produção de peças cerâmicas. Adicionalmente, somente a amostra P7 (alto sapal) recolhida na Primavera de 2006 é que também apresenta um enriquecimento significativo correspondente a um F.E. de 6,7, enquanto o F.E. da amostra análoga recolhida no Outono de 2005 é de 4,5. Também se verifica que na Primavera de 2006 todas as amostras recolhidas entre a estação P7 e P10 (baixo a alto sapal) do perfil TRO-S (Sapal da Malha da Costa) apresentam enriquecimento significativo neste metal, com F.E. entre 5,2 e 15,1, mas no Outono de 2005 somente a amostra P9 é que se encontra significativamente enriquecida em Pb (F.E. = 6,5). No alto sapal da Carrasqueira também se verifica que entre campanhas

¹ É de ressaltar que os valores utilizados como valor de fundo geoquímico de Ni, Cu e Zn para o estuário superior do Sado correspondem somente à secção da coluna sedimentar ALC-S que possui o menor conteúdo em cada um dos metais.

de amostragem e relativamente ao Zn a amostra P7 passa de um sedimento com enriquecimento significativo (FE = 6,2) no Outono de 2005 a um sedimento com enriquecimento mínimo a moderado (FE = 3,7) na Primavera de 2006 (Figura V. 44 e Tabela V. 12). Somente em algumas amostras de sedimento superficial provenientes do perfil TRO-S (Sapal da Malha da Costa) é que o Zn e o Pb surgem em concentrações similares ao *background* geoquímico do estuário inferior (Figura V. 44 e Tabela V. 13). Se, na ausência de valores de *background* geoquímico, os F.E. fossem determinados relativamente ao material de referência *average shale*, que representa uma rocha de granulometria fina, verificar-se-ia a sobrestimação, até cinco vezes, do grau de enriquecimento dos sedimentos superficiais do Sapal de Alcácer do Sal, com excepção para o Ni cujos F.E. de 0,5 a 0,8 apontariam para a diluição deste metal (Figura V. 45 e Tabela V. 10). De acordo com os resultados obtidos, concluir-se-ia que estes sedimentos exibem conteúdos em Cr semelhantes ao *average shale*, mas que existe um enriquecimento mínimo a moderado em Cu e Pb (F.E. = 2 – 3) e, de um modo geral, significativo em Zn (F.E. = 5 – 6). Para os sedimentos superficiais provenientes das áreas intermareais do estuário inferior observa-se que o recurso ao *average shale* na avaliação do grau de enriquecimento gera a subestimação dos F.E. em Cu e Zn, tendencialmente maior em termos do primeiro metal, e a sobrestimação dos F.E. em Pb (Figura V. 45 e Tabela V. 11 e 13); porém, só excepcionalmente é que a diferença alcança ou excede o valor unitário, verificando-se que no presente caso, independentemente do valor de referência aplicado, os sedimentos analisados inserem-se na mesma classe.

No estuário do Sado algumas actividades antrópicas podem implicar por vezes a dragagem dos sedimentos intermareais. Tendo em conta a classificação de materiais dragados de acordo com o grau de contaminação, estabelecida no DC-DR 141 (1995/21), se na área do Sapal de Alcácer do Sal, onde se estabeleceu o perfil ALC-S ocorresse a dragagem dos sedimentos superficiais, a sua re-deposição teria que ser feita tendo em conta a classificação como material dragado ligeiramente contaminado (Classe 3). A classe conferida às amostras do perfil ALC-S nas duas estações do ano resulta dos teores de Cr presentes no sedimento, uma vez que os outros quatro metais analisados surgem em concentrações que os inserem na classe 2 (material dragado com contaminação vestigiária), com excepção de algumas amostras recolhidas no alto sapal em que o Pb surge em concentrações inferiores a 50 mg kg⁻¹ (Classe 1 – material dragado limpo). Também no Sapal do Faralhão os sedimentos tendem a ser classificados como material dragado ligeiramente contaminado (Classe 3) em função do seu teor em Cr; com excepção da amostra P1, de ambas as campanhas de amostragem, e das amostras P4 e P7 recolhidas na Primavera de 2006, que correspondem à classe 2 (material dragado com contaminação vestigiária). A mudança de classificação de material dragado no sedimento amostrado na estação P4 resulta da mudança de textura, uma vez que o sedimento se tornou mais arenoso (~57 % de partículas de dimensão superior a 63 µm) e este tipo de sedimento tende a apresentar menores conteúdos em metais; porém, na amostra P7 a mudança de classe deve-se a esta apresentar somente menos 6 mg kg⁻¹ em relação ao teor da amostra análoga recolhida em Outubro de 2005, respectivamente. Em ambas as campanhas de amostragem o

sedimento proveniente da estação P1 é classificado como material dragado com contaminação vestigiária (Classe 2), uma vez que exhibe teores em Cr baixos relativamente às restantes amostras do perfil; tal situação poderá dever-se à ocorrência dos fragmentos de cerâmica que influenciam a concentração deste elemento e do Ni que surgem em concentrações típicas de Classe 1, enquanto as concentrações em que surgem os outros três metais correspondem a Classe 2. Os sedimentos provenientes do Sapal da Carrasqueira são considerados material dragado ligeiramente contaminado (Classe 3) devido ao seu teor em Cr, com excepção das amostras P5, no Outono de 2005, e P8 em ambas as campanhas de amostragem, que correspondem a material dragado com contaminação vestigiária (Classe 2). Os restantes metais surgem em teores característicos de Classe 2 e no caso do Pb algumas amostras são relativamente a este metal material dragado limpo (Classe 1). Os sedimentos amostrados ao longo do perfil TRO-S são maioritariamente material dragado limpo (Classe 1) – 7 amostras no Outono de 2005 e 6 amostras na Primavera de 2006. Enquanto no Outono de 2005 as restantes amostras inserem-se na Classe 2 (material dragado com contaminação vestigiária), na Primavera de 2006 as amostras P4A e P7 alcançam a Classe 3 (material dragado ligeiramente contaminado) devido ao teor em Cr (110 mg kg^{-1}) e Pb (197 mg kg^{-1}), respectivamente.

Num estudo análogo efectuado nas principais áreas intermareais dos estuários do Lima, Tejo e Mira (Cardoso, 2008) verifica-se que os sedimentos superficiais do estuário Lima são maioritariamente classificados como material dragado limpo ou com contaminação vestigiária (Classe 1 e 3). No estuário do Tejo só foi estabelecido um perfil de amostragem ao longo do Sapal do Rosário e à semelhança do que se observa no estuário do Sado os sedimentos são considerados material dragado com contaminação vestigiária (Classe 1) e em alguns pontos do perfil, devido ao teor em Cr e/ou Pb alcançam a Classe 3 que corresponde a material dragado ligeiramente contaminado. No estuário do Mira, verifica-se que no perfil do Sapal de Casa Branca, os sedimentos superficiais amostrados em ambas as campanhas de amostragem inserem-se maioritariamente na Classe 3 (material dragado ligeiramente contaminado), devido ao teor em Cr, alcançando nas estações do alto sapal posicionadas a cotas altimétricas mais elevadas as Classes 4 e 5 (material dragado contaminado e muito contaminado) devido aos teores em Ni; porém em dois perfis mais a jusante, embora no Outono de 2005 os sedimentos também sejam predominantemente classificados como material dragado ligeiramente contaminado (Classe 3), na Primavera de 2006 devido a uma redução dos teores em Cr os sedimentos passam a ser de Classe 2 (material dragado com contaminação vestigiária).

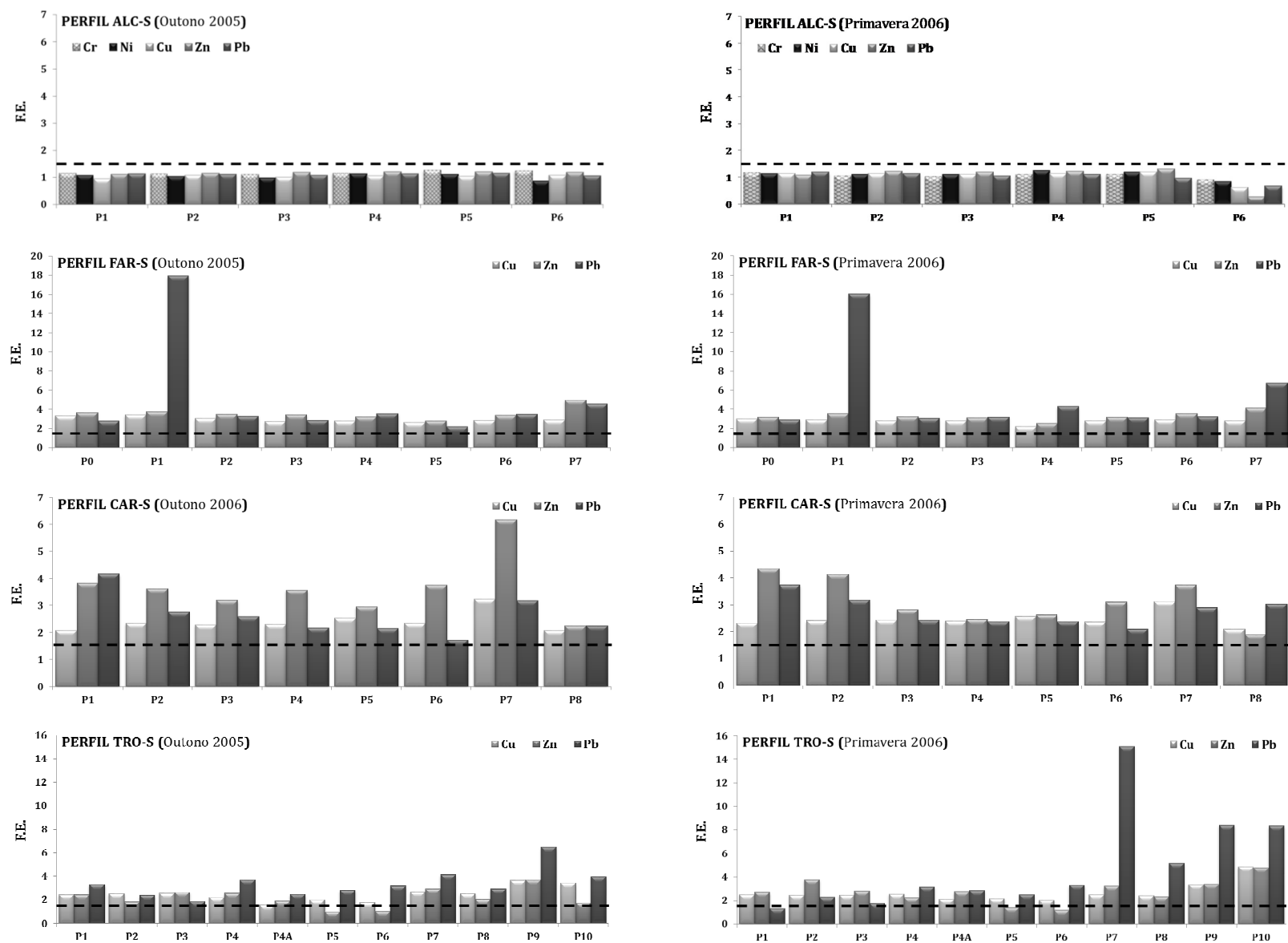


Figura V. 44 – Factores de Enriquecimento (F.E.) em crómio (Cr), níquel (Ni), cobre (Cu), zinco (Zn) e chumbo (Pb), estabelecidos com recurso ao respectivo valor de fundo geoquímico, dos sedimentos superficiais das principais áreas intermareais do estuário do Sado.

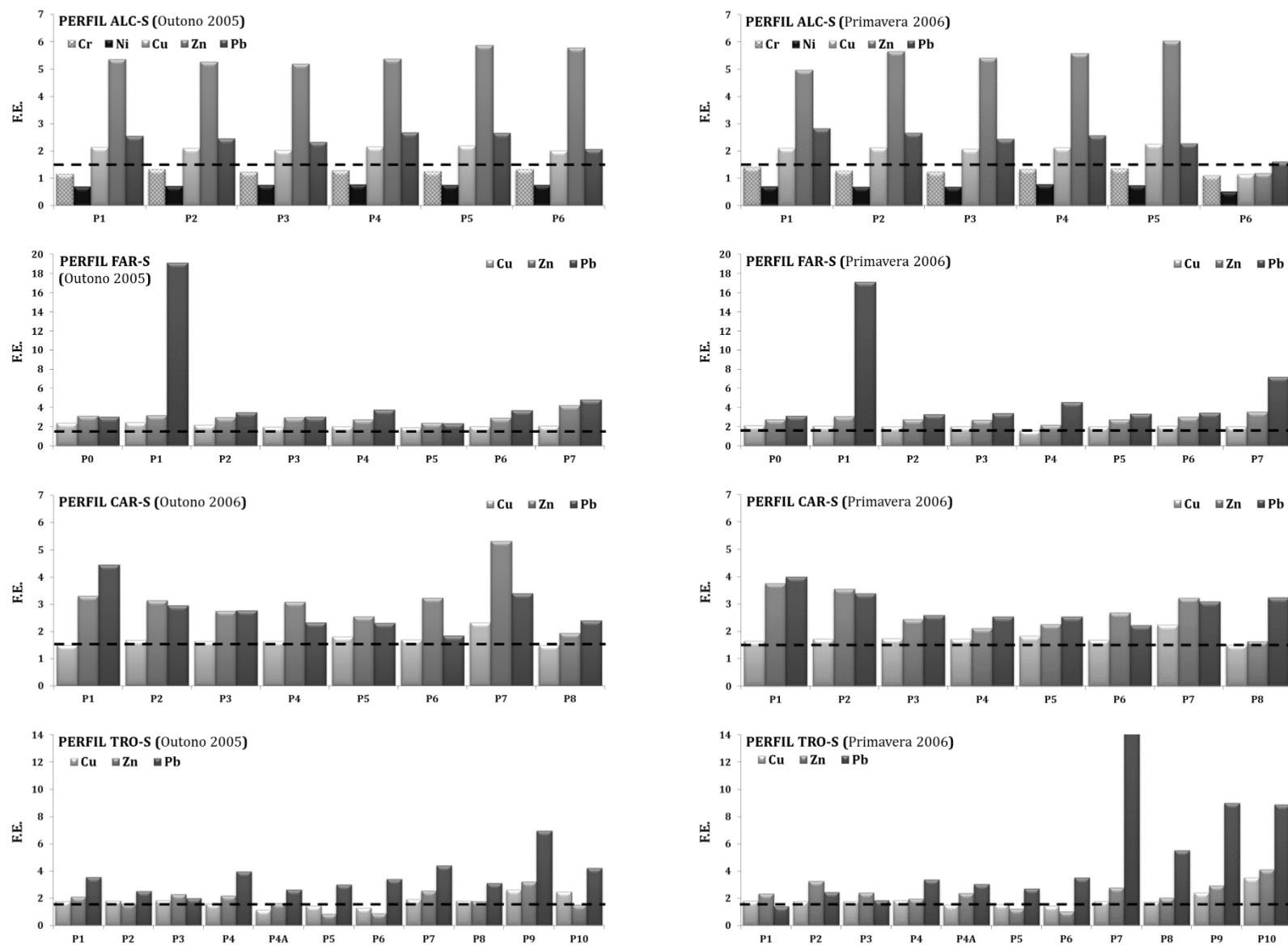


Figura V. 45 – Factores de Enriquecimento (F.E.) em crómio (Cr), níquel (Ni), cobre (Cu), zinco (Zn) e chumbo (Pb), estabelecidos com recurso ao material de referência *average shale*, dos sedimentos superficiais das principais áreas intermareais do estuário do Sado.

Tabela V. 10 – Factores de Enriquecimento (F.E.) em crómio (Cr), níquel (Ni), cobre (Cu), zinco (Zn) e chumbo (Pb), estabelecidos com recurso ao valor de fundo geoquímico e ao *average shale*, dos sedimentos superficiais do Sapal de Alcácer do Sal (estuário superior).

VALORES DE REFERÊNCIA		VALOR DE FUNDO GEOQUÍMICO										AVERAGE SHALE									
CAMPAÑA DE AMOSTRAGEM		OUTONO 2005					PRIMAVERA 2005					OUTONO 2005					PRIMAVERA 2005				
ELEMENTO		Cr	Ni	Cu	Zn	Pb	Cr	Ni	Cu	Zn	Pb	Cr	Ni	Cu	Zn	Pb	Cr	Ni	Cu	Zn	Pb
Perfil ALC-S	P1	0,9	1,1	1,1	1,2	1,1	1,2	1,1	1,1	1,1	1,2	1,1	0,7	2,1	5,4	2,5	1,4	0,7	2,1	5,0	2,8
	P2	1,1	1,2	1,1	1,1	1,0	1,1	1,1	1,1	1,2	1,1	1,3	0,7	2,1	5,3	2,4	1,3	0,7	2,1	5,7	2,7
	P3	1,0	1,2	1,1	1,1	1,0	1,0	1,1	1,1	1,2	1,0	1,2	0,7	2,0	5,2	2,3	1,3	0,7	2,1	5,4	2,4
	P4	1,1	1,2	1,1	1,2	1,1	1,1	1,3	1,1	1,2	1,1	1,3	0,8	2,1	5,4	2,7	1,3	0,8	2,1	5,6	2,6
	P5	1,0	1,2	1,2	1,3	1,1	1,1	1,2	1,2	1,3	1,0	1,3	0,8	2,2	5,9	2,7	1,4	0,8	2,3	6,0	2,3
	P6	1,1	1,2	1,1	1,3	0,9	0,9	0,8	0,6	0,3	0,7	1,3	0,7	2,0	5,8	2,1	1,1	0,5	1,1	1,2	1,6
Mínimo		0,9	1,1	1,1	1,1	0,9	0,9	0,8	0,6	0,3	0,7	1,1	0,7	2,0	5,2	2,1	1,1	0,5	1,1	1,2	1,6
Máximo		1,1	1,2	1,2	1,3	1,1	1,2	1,3	1,2	1,3	1,2	1,3	0,8	2,2	5,9	2,7	1,4	0,8	2,3	6,0	2,8

Tabela V. 11 – Factores de Enriquecimento (F.E.) em crómio (Cr), níquel (Ni), cobre (Cu), zinco (Zn) e chumbo (Pb), estabelecidos com recurso ao valor de fundo geoquímico e ao *average shale*, dos sedimentos superficiais do Sapal do Faralhão (estuário inferior).

VALORES DE REFERÊNCIA		BACKGROUND GEOQUÍMICO						AVERAGE SHALE					
CAMPAÑA DE AMOSTRAGEM		OUTONO 2005			PRIMAVERA 2005			OUTONO 2005			PRIMAVERA 2005		
ELEMENTO		Cu	Zn	Pb	Cu	Zn	Pb	Cu	Zn	Pb	Cu	Zn	Pb
Perfil FAR-S	P0	3,3	3,7	2,8	3,0	3,2	2,9	2,4	3,2	3,0	2,1	2,7	3,1
	P1	3,4	3,7	17,9	2,9	3,6	16,0	2,4	3,2	19,1	2,1	3,1	17,1
	P2	3,1	3,5	3,3	2,8	3,2	3,1	2,2	3,0	3,5	2,0	2,8	3,3
	P3	2,8	3,5	2,8	2,8	3,1	3,2	2,0	3,0	3,0	2,0	2,7	3,4
	P4	2,8	3,2	3,6	2,2	2,5	4,3	2,0	2,8	3,8	1,6	2,2	4,6
	P5	2,6	2,8	2,2	2,8	3,2	3,1	1,9	2,4	2,3	2,0	2,7	3,4
	P6	2,8	3,4	3,5	2,9	3,5	3,2	2,0	2,9	3,7	2,1	3,0	3,4
	P7	2,9	5,0	4,5	2,8	4,1	6,7	2,1	4,3	4,8	2,0	3,5	7,2
Mínimo		2,6	2,8	2,2	2,2	2,5	2,9	1,9	2,4	2,3	1,6	2,2	3,1
Máximo		3,4	5,0	17,9	3,0	4,1	16,0	2,4	4,3	19,1	2,1	3,5	17,1

Tabela V. 12 – Factores de Enriquecimento (F.E.) em crómio (Cr), níquel (Ni), cobre (Cu), zinco (Zn) e chumbo (Pb), estabelecidos com recurso ao valor de fundo geoquímico e ao *average shale*, dos sedimentos superficiais do Sapal da Carrasqueira (estuário inferior).

VALORES DE REFERÊNCIA		BACKGROUND GEOQUÍMICO						AVERAGE SHALE					
CAMPANHA DE AMOSTRAGEM		OUTONO 2005			PRIMAVERA 2005			OUTONO 2005			PRIMAVERA 2005		
ELEMENTO		Cu	Zn	Pb	Cu	Zn	Pb	Cu	Zn	Pb	Cu	Zn	Pb
Perfil CAR-S	P1	2,1	3,8	4,2	2,3	4,4	3,7	1,5	3,3	4,5	1,7	3,8	4,0
	P2	2,3	3,6	2,8	2,4	4,1	3,2	1,7	3,1	2,9	1,7	3,5	3,4
	P3	2,3	3,2	2,6	2,4	2,8	2,4	1,6	2,7	2,8	1,7	2,4	2,6
	P4	2,3	3,6	2,2	2,4	2,5	2,4	1,6	3,1	2,3	1,7	2,1	2,5
	P5	2,5	2,9	2,2	2,6	2,6	2,4	1,8	2,5	2,3	1,8	2,3	2,5
	P6	2,4	3,8	1,7	2,4	3,1	2,1	1,7	3,2	1,8	1,7	2,7	2,2
	P7	3,2	6,2	3,2	3,1	3,7	2,9	2,3	5,3	3,4	2,2	3,2	3,1
	P8	2,1	2,3	2,3	2,1	1,9	3,0	1,5	1,9	2,4	1,5	1,6	3,2
Mínimo		2,1	2,3	1,7	2,1	1,9	2,1	1,5	1,9	1,8	1,5	1,6	2,2
Máximo		3,2	6,2	4,2	3,1	4,4	3,7	2,3	5,3	4,5	2,2	3,8	4,0

Tabela V. 13 – Factores de Enriquecimento (F.E.) em crómio (Cr), níquel (Ni), cobre (Cu), zinco (Zn) e chumbo (Pb), estabelecidos com recurso ao valor de fundo geoquímico e ao *average shale*, dos sedimentos superficiais do Sapal da Malha da Costa (estuário inferior).

Valores de referência		BACKGROUND GEOQUÍMICO						AVERAGE SHALE					
Campanha de Amostragem		OUTONO 2005			PRIMAVERA 2005			OUTONO 2005			PRIMAVERA 2005		
Elemento		Cu			Cu			Cu			Cu		
Perfil TRO-S	P1	2,4	2,4	3,3	2,5	2,7	1,3	1,8	2,1	3,5	1,8	2,3	1,4
	P2	2,5	1,9	2,4	2,5	3,8	2,3	1,8	1,6	2,5	1,8	3,3	2,5
	P3	2,6	2,7	1,9	2,5	2,8	1,7	1,8	2,3	2,0	1,8	2,4	1,8
	P4	2,2	2,5	3,7	2,6	2,3	3,2	1,6	2,2	4,0	1,8	1,9	3,4
	P4A	1,6	1,9	2,4	2,1	2,7	2,8	1,1	1,6	2,6	1,5	2,4	3,0
	P5	2,0	1,0	2,8	2,2	1,4	2,5	1,4	0,8	3,0	1,6	1,2	2,7
	P6	1,8	1,0	3,2	2,0	1,2	3,3	1,3	0,9	3,4	1,4	1,0	3,5
	P7	2,7	2,9	4,1	2,5	3,2	15,1	1,9	2,5	4,4	1,8	2,8	16,1
	P8	2,5	2,1	2,9	2,4	2,3	5,2	1,8	1,8	3,1	1,7	2,0	5,5
	P9	3,6	3,7	6,5	3,3	3,4	8,4	2,6	3,2	6,9	2,4	2,9	9,0
	P10	3,4	1,8	4,0	4,9	4,8	8,3	2,5	1,5	4,2	3,5	4,1	8,9
Mínimo		1,6	1,0	1,9	2,0	1,2	1,3	1,1	0,8	2,0	1,4	1,0	1,4
Máximo		3,6	3,7	6,5	4,9	4,8	15,1	2,6	3,2	6,9	3,5	4,1	16,1

V.5. VARIABILIDADE ESPACIAL DAS CARACTERÍSTICAS SEDIMENTOLÓGICAS E GEOQUÍMICAS DOS SEDIMENTOS ACUMULADOS EM AMBIENTE DE ALTO SAPAL

No presente sub-capítulo apresenta-se uma caracterização geral dos sedimentos de um polígono de 100 m² no alto sapal da Carrasqueira, junto ao Cais Palafítico (ver Capítulo III); posteriormente efectua-se uma breve análise estatística dos parâmetros sedimentológicos e geoquímicos determinados e a avaliação da respectiva variabilidade espacial à escala métrica.

V.5.A. CARACTERIZAÇÃO SEDIMENTOLÓGICA E GEOQUÍMICA DOS SEDIMENTOS SUPERFICIAIS DO ALTO SAPAL DA CARRASQUEIRA

Os resultados obtidos por meio da análise sedimentológica e geoquímica de 121 amostras de sedimento superficial, que caracterizam uma área de 100 m² do alto sapal da Carrasqueira, encontram-se sintetizados nas figuras V. 46 a 69, na Tabela V. 14 e no Anexo V. 12.

A área de alto sapal amostrada (CAR-M) é composta por vasas orgânicas subácidas a neutras, com fibras vegetais grosseiras. A componente minerogénica do sedimento está associada à sua fracção fina ($\phi < 63 \mu\text{m}$), que corresponde a aproximadamente 77-97 % da amostra total (Figura V. 46 e 47 e Tabela V. 14). As partículas que constituem a fracção grosseira são fibras vegetais, que contribuem para a existência de teores muito elevados de matéria orgânica (15 a 25 %) (Figura V. 48 e 49 e Tabela V. 14); a correlação negativa ($r = -0,5$) entre a fracção fina e a matéria orgânica (Anexo IV. 12) é resultante da existência de uma fracção grosseira predominantemente orgânica, composta por tecidos da vegetação colonizadora do sapal. O potencial de hidrogénio (pH) das amostras varia entre 6,2 e 7,5 (Figura V. 50 e 51 e Tabela V. 14), sendo 91 % das amostras analisadas classificadas como sedimento neutro ($6,6 \leq \text{pH} \leq 7,5$) e as restantes como sedimento ligeiramente ácido.

A homogeneidade textural dos sedimentos é traduzida na sua composição elementar. Os teores em Al (6 – 8 %) e Si (20 – 25 %) são pouco variáveis (Figura V. 52 e 53 e Tabela V. 14), correspondendo a valores típicos de sedimentos de granulometria fina compostos predominantemente por aluminossilicatos, e apresentam uma elevada correlação positiva entre si ($r = 0,9$) (Anexo V. 12). O K e o Ti, elementos também associados a minerais aluminossilicatados, surgem nos diminutos intervalos de concentração de 1,4 – 1,8 % e 0,4 – 0,5 %, respectivamente (Figura V. 54 e 55 e Tabela V. 14). Os últimos elementos mencionados, devido à similaridade dos raios iónicos, podem ser respectivamente substituídos na estrutura cristalina de diversos minerais, pelo Rb (113-164 mg kg⁻¹) e o Zr (86-144 mg kg⁻¹) (Figura V. 56 e 57 e Tabela V. 14), factor que se expressa nas correlações positivas ($r \geq 0,6$) dos pares K – Rb e Ti – Zr (Anexo V. 12). A ausência de carbonato de cálcio, geralmente associada à componente bioclástica do sedimento, reflecte-se nos baixos teores de Ca de 0,3 - 0,5 % (Figura V. 58 e Tabela V. 14). O Ca²⁺, com um raio iónico de 0,99 Å, pode ser substituído da rede cristalina de minerais

carbonatados por Sr^{2+} , cujo raio iónico é 1,12 Å, factor do qual deverá advir a correlação positiva de $r = 0,7$ entre estes elementos (Anexo V. 12), estando o Sr presente numa gama de concentrações de 84 a 130 mg kg⁻¹ (Figura V. 59 e Tabela V. 14). O Fe e o Mn, que surgem frequentemente sob a forma de óxidos e hidróxidos, são os elementos cujos teores apresentam o maior intervalo de variação ao longo da área em estudo. O teor máximo de Fe de 8,90 % (Ponto de amostragem E9) duplica o valor mínimo obtido para este elemento (4,39 % no Ponto de amostragem H4) (Figura V. 60 e Tabela V. 14); o teor máximo de Mn (0,31% no Ponto de amostragem D8) corresponde a 8 vezes o teor mínimo de 0,04 %, detectado no Ponto de amostragem H0 (Figura V. 61 e Tabela V. 14).

Os sedimentos superficiais em análise estão sujeitos à submersão por água salobra aquando a preia-mar de águas vivas, justificando a presença dos elementos S, Cl e Br na sua composição nos seguintes intervalos de concentração: 0,4 - 0,7 %, 0,6- 3,0 % e de 184 a 357 mg/kg, respectivamente (Figura V. 62 a 64 e Tabela V. 14). Os três elementos apresentam uma correlação positiva significativa entre eles com coeficientes de correlação de 0,6 entre o Cl e os restantes elementos, mas somente de 0,3 entre o S e o Br (Anexo IV. 12). Constata-se que o S, entre os elementos indicadores de salinidade aquele que apresenta o menor rácio entre o teor máximo e mínimo, aparenta surgir em teores mais elevados nas amostras recolhidas na área Norte da malha CAR-M (Figura V. 62).

Relativamente aos elementos associados a problemas de cariz ambiental estes surgem em concentrações vestigiais na seguinte ordem $\text{Ni} \sim \text{Pb} < \text{Cu} < \text{Cr} < \text{Zn}$, sendo que o teor máximo obtido para cada um deles praticamente duplica o teor mínimo obtido (Figura V. 65 a 69 e Tabela V. 14), exceptuando para o Cu e o Zn que na amostra E0 surgem em teores de 839 e 539 mg kg⁻¹, respectivamente. Neste ponto de amostragem encontrava-se o resto de uma tampa de um recipiente de tinta em decomposição, possivelmente responsável por estes valores mais elevados de Cu e Zn; uma vez que ambos os metais são constituintes principais do latão, material comum na manufactura de latas de tintas. O Cr surge na área delimitada por CAR-M em concentrações de 84 a 152 mg kg⁻¹ e apresenta uma correlação positiva ($r \sim 0,6$) com o Fe e o Mn (Tabela V. 14), indicando que este metal possivelmente se encontra associada a óxidos e hidróxidos de Fe-Mn. O Ni e o Cu aparentam uma associação à fracção fina do sedimento, uma vez que o Ni apresenta correlações positivas significativas com o K ($r=0,4$) e consequentemente com o Rb ($r = 0,6$), e porque o Cu surge associado ao Ti ao Zr ($r = 0,5$ e $0,7$, respectivamente) (Tabela V. 14). Os sedimentos são constituídos por 179 a 311 mg kg⁻¹ de Zn, não considerando o teor anómalo associado à amostra E0, verificando-se que os teores mais elevados deste metal concentram-se na zona Sul da área em estudo; a correlação mais forte que apresenta é com o Mn ($r = 0,4$, Tabela V. 14). O Pb não se encontra correlacionado com nenhum parâmetro sedimentológico ou geoquímico analisado (Tabela V. 14), ocorrendo nos sedimentos no intervalo de concentrações compreendido entre 30 e 57 mg kg⁻¹.

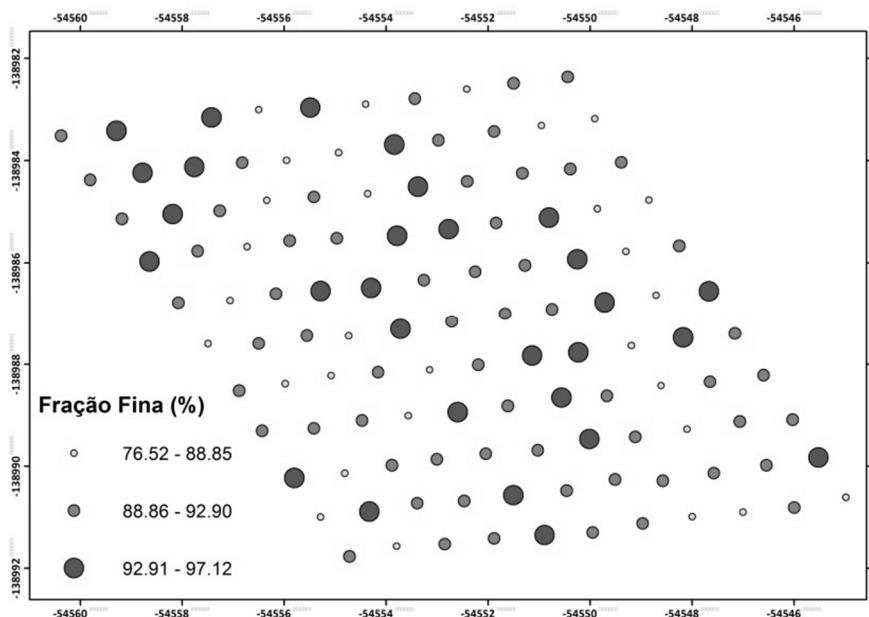


Figura V. 46 – Distribuição espacial da fracção fina dos sedimentos superficiais amostrados ao longo da malha CAR-M, no alto sapal da Carrasqueira.

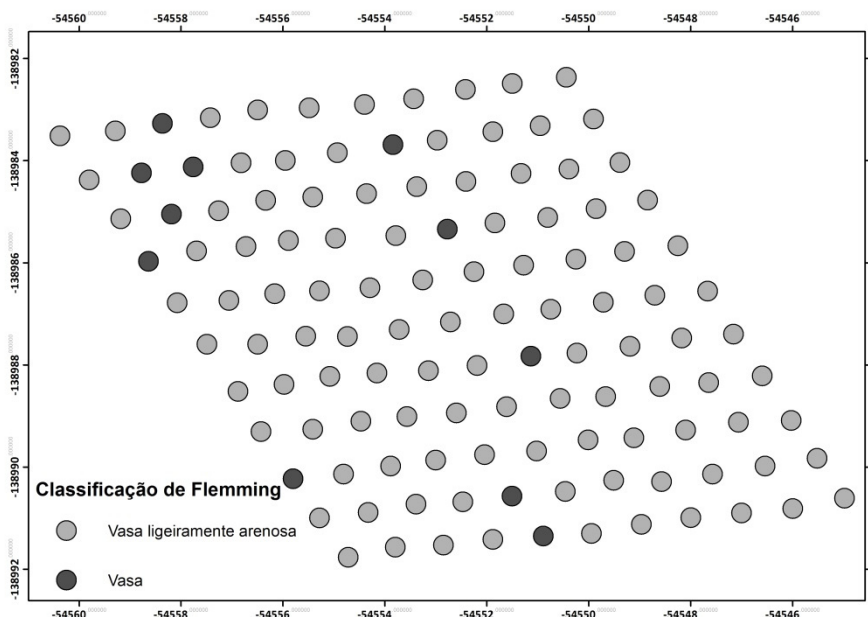


Figura V. 47 – Classificação textural de Flemming (2000) dos sedimentos superficiais amostrados ao longo da malha CAR-M, no alto sapal da Carrasqueira.

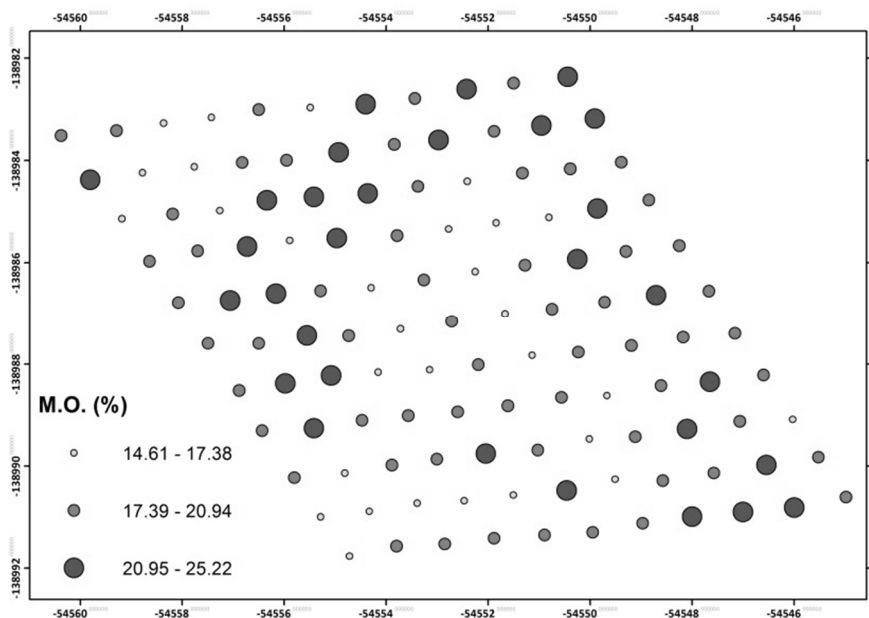


Figura V. 48 – Distribuição espacial do teor em matéria orgânica (M.O.) dos sedimentos superficiais amostrados ao longo da malha CAR-M, no alto sapal da Carrasqueira.

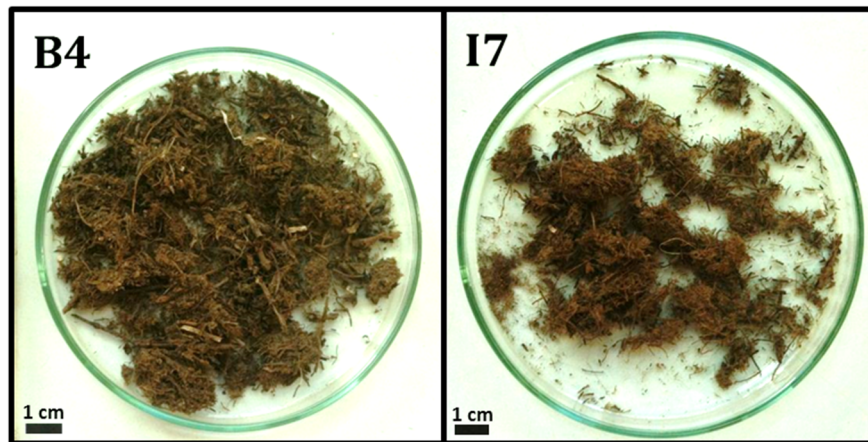


Figura V. 49 – Aspecto da fracção >63 µm que compõe os sedimentos superficiais amostrados ao longo da malha CAR-M, no alto sapal da Carrasqueira.

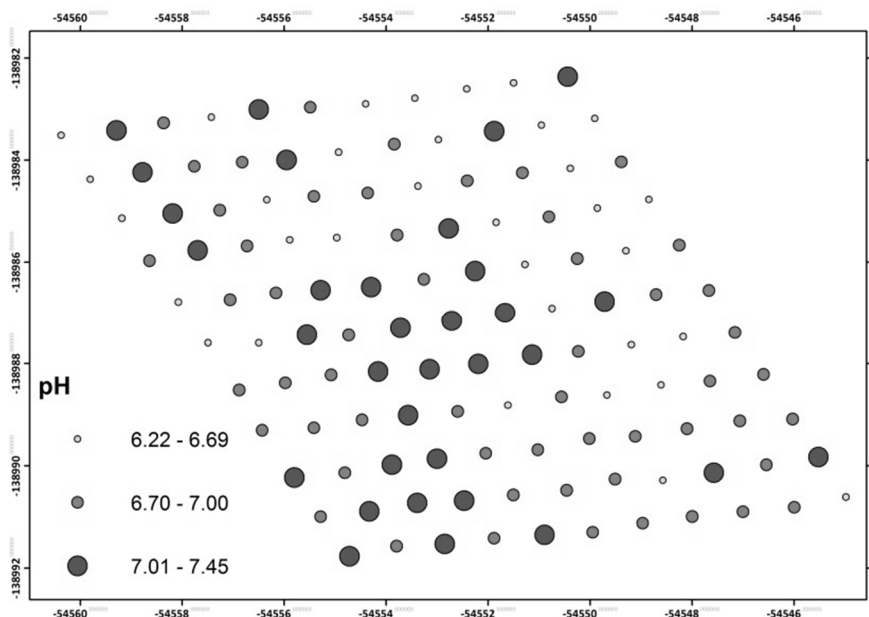


Figura V. 50 – Distribuição espacial do pH nos sedimentos superficiais amostrados ao longo da malha CAR-M, no alto sapal da Carrasqueira.

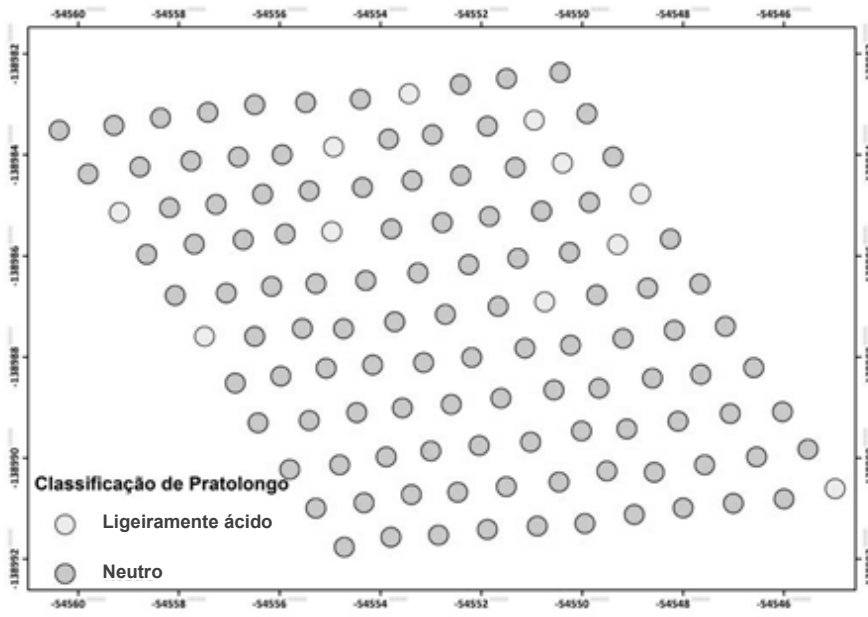


Figura V. 51 – Classificação do pH dos sedimentos superficiais amostrados ao longo da malha CAR-M, no alto sapal da Carrasqueira, de acordo com a Escala de Pratolongo.

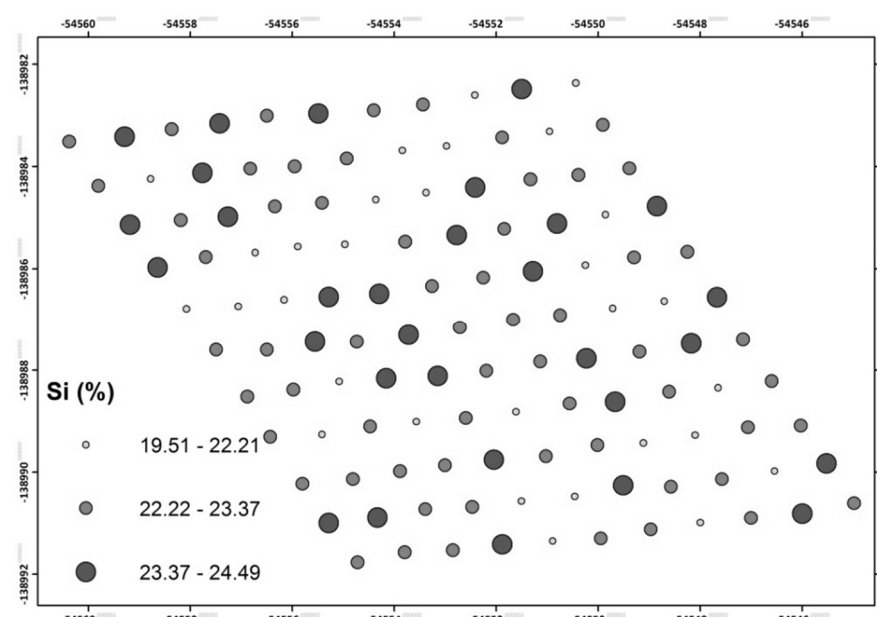


Figura V. 52 – Distribuição espacial do teor em silício (Si) nos sedimentos superficiais amostrados ao longo da malha CAR-M, no alto sapal da Carrasqueira.

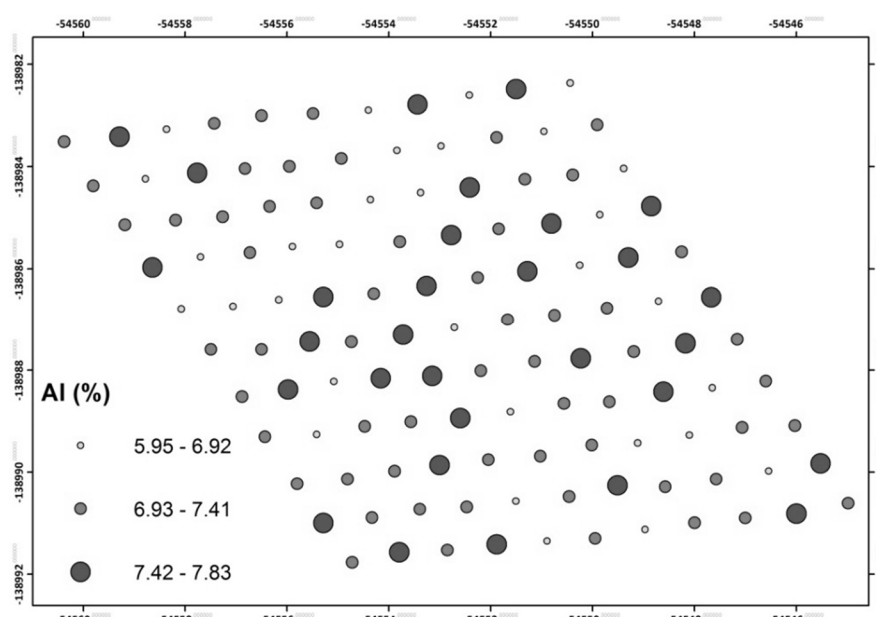


Figura V. 53 – Distribuição espacial do teor em alumínio (Al) nos sedimentos superficiais amostrados ao longo da malha CAR-M, no alto sapal da Carrasqueira.

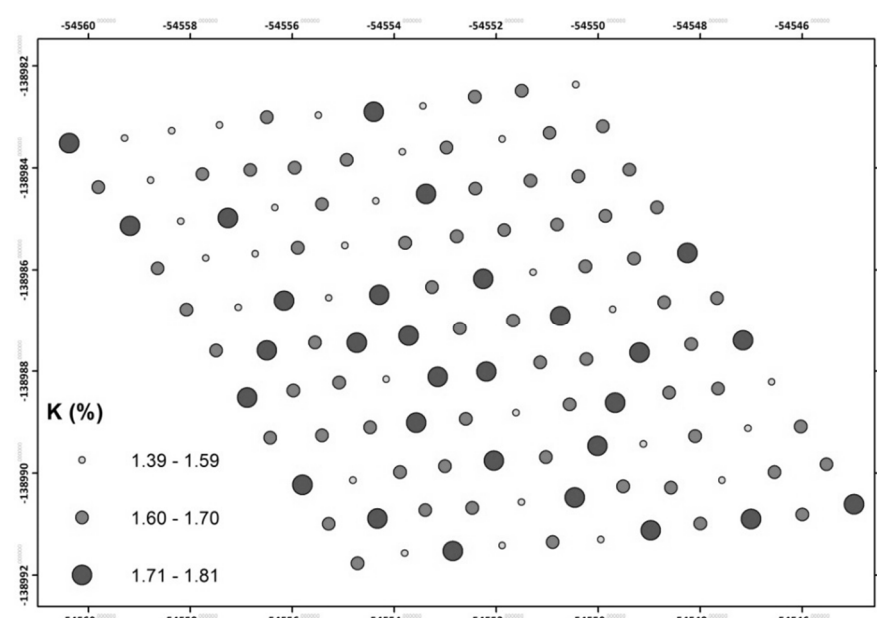


Figura V. 54 – Distribuição espacial do teor em potássio (K) nos sedimentos superficiais amostrados ao longo da malha CAR-M, no alto sapal da Carrasqueira.

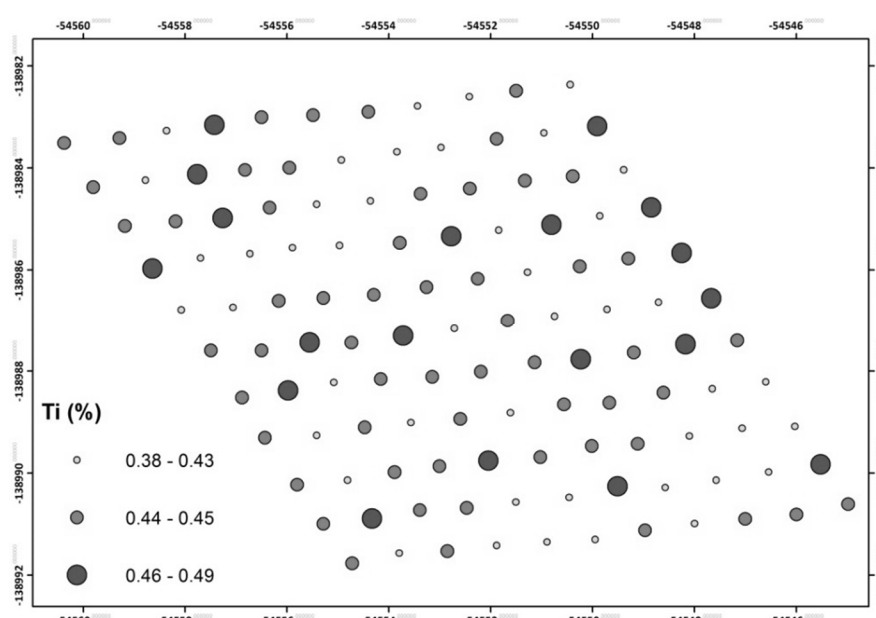


Figura V. 55 – Distribuição espacial do teor em titânio (Ti) nos sedimentos superficiais amostrados ao longo da malha CAR-M, no alto sapal da Carrasqueira.

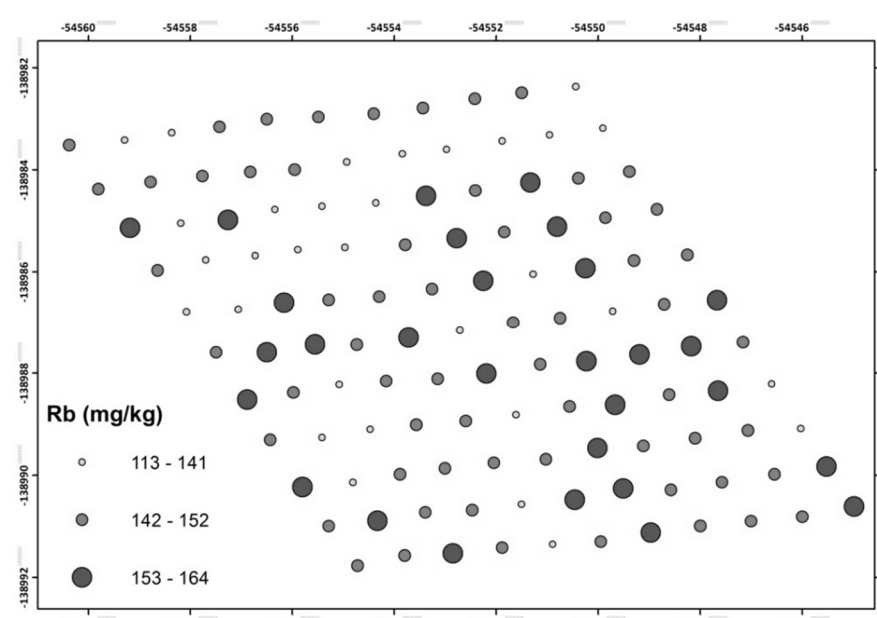


Figura V. 56 – Distribuição espacial do teor em rubídio (Rb) nos sedimentos superficiais amostrados ao longo da malha CAR-M, no alto sapal da Carrasqueira.

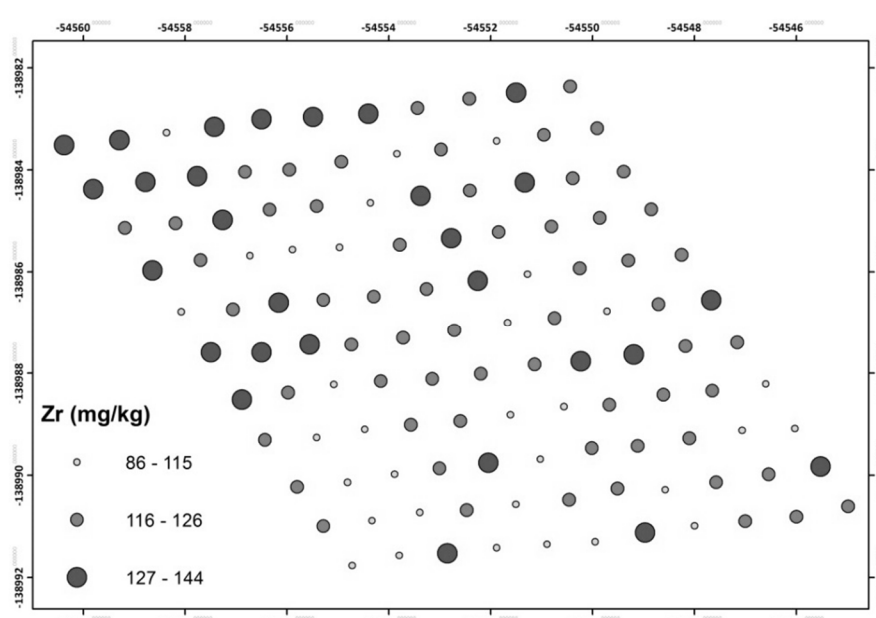


Figura V. 57 – Distribuição espacial do teor em zircónio (Zr) nos sedimentos superficiais amostrados ao longo da malha CAR-M, no alto sapal da Carrasqueira.

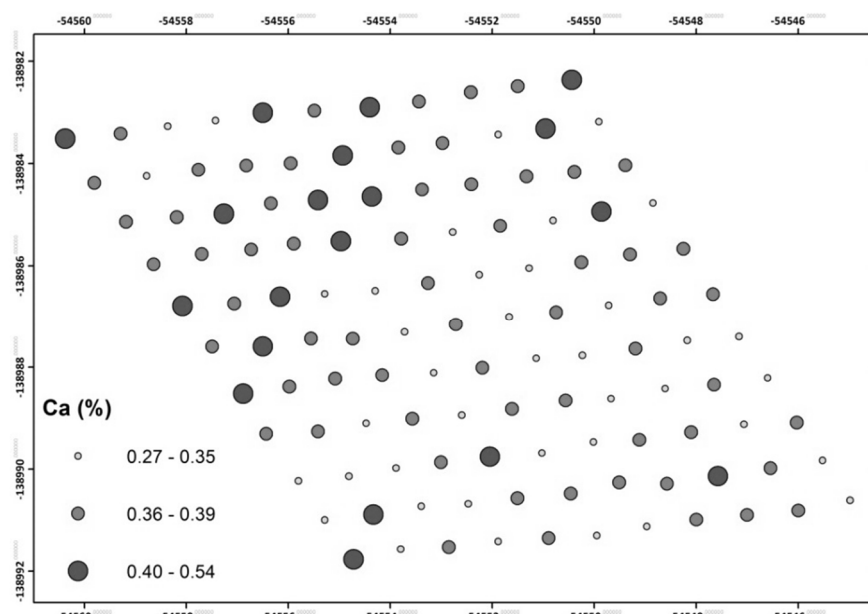


Figura V. 58 – Distribuição espacial do teor em cálcio (Ca) nos sedimentos superficiais amostrados ao longo da malha CAR-M, no alto sapal da Carrasqueira.

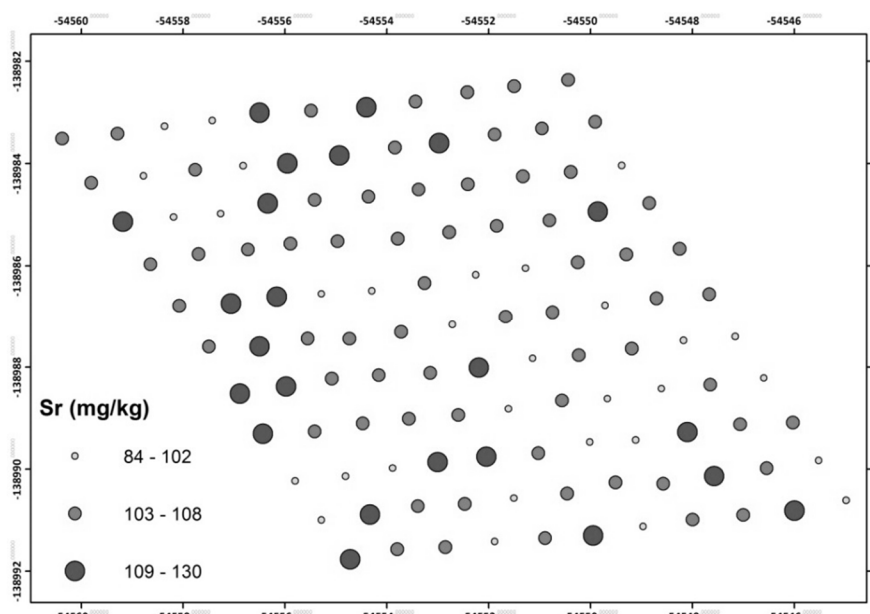


Figura V. 59 – Distribuição espacial do teor em estrôncio (Sr) nos sedimentos superficiais amostrados ao longo da malha CAR-M, no alto sapal da Carrasqueira.

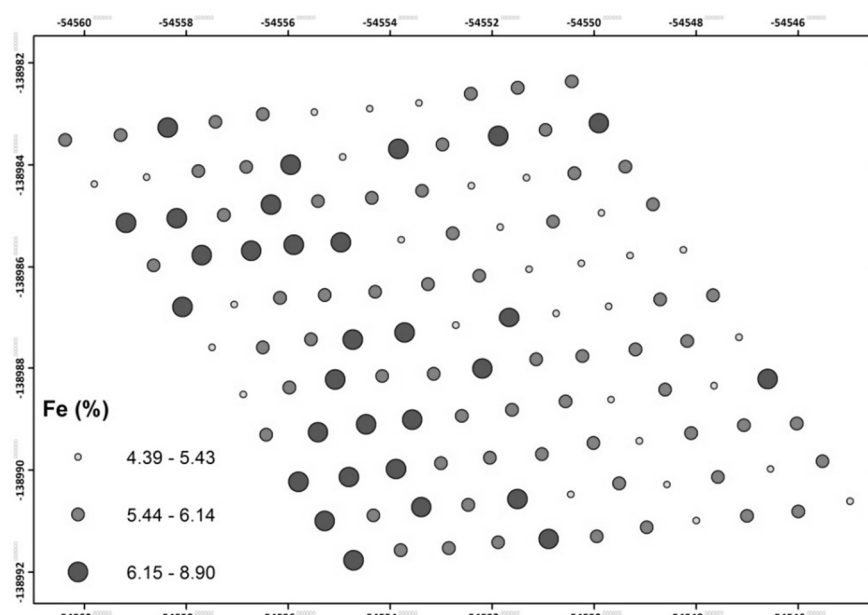


Figura V. 60 – Distribuição espacial do teor em ferro (Fe) nos sedimentos superficiais amostrados ao longo da malha CAR-M, no alto sapal da Carrasqueira.

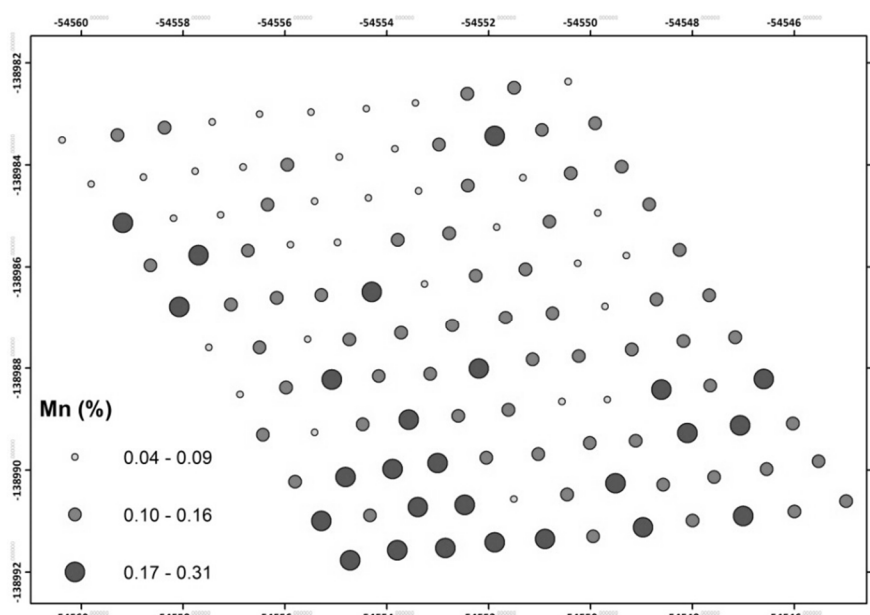


Figura V. 61 – Distribuição espacial do teor em manganês (Mn) nos sedimentos superficiais amostrados ao longo da malha CAR-M, no alto sapal da Carrasqueira.

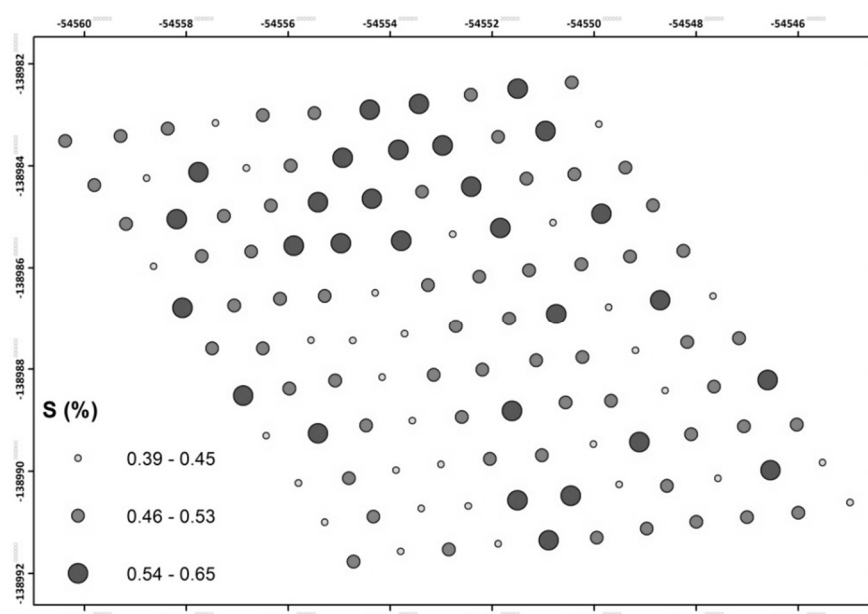


Figura V. 62 – Distribuição espacial do teor em enxofre (S) nos sedimentos superficiais amostrados ao longo da malha CAR-M, no alto sapal da Carrasqueira.

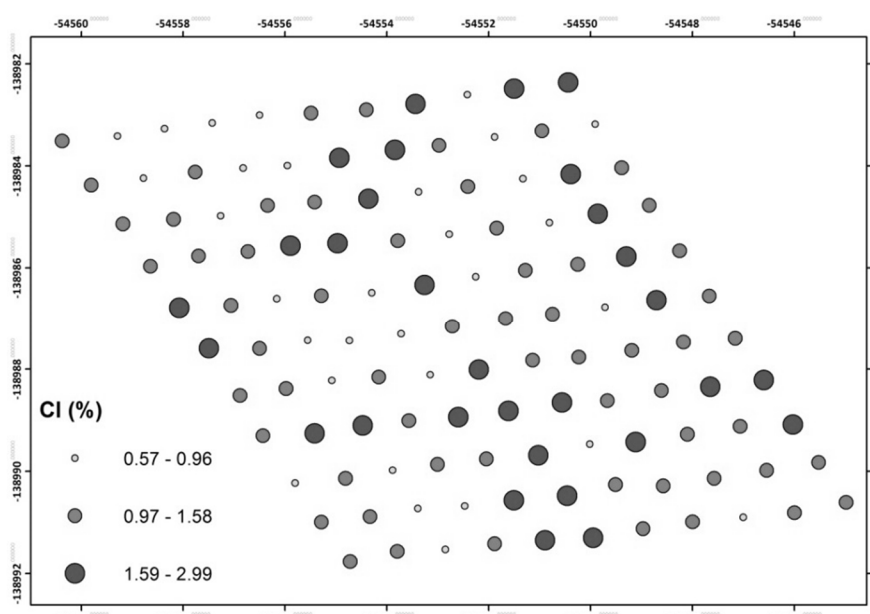


Figura V. 63 – Distribuição espacial do teor em cloro (Cl) nos sedimentos superficiais amostrados ao longo da malha CAR-M, no alto sapal da Carrasqueira.

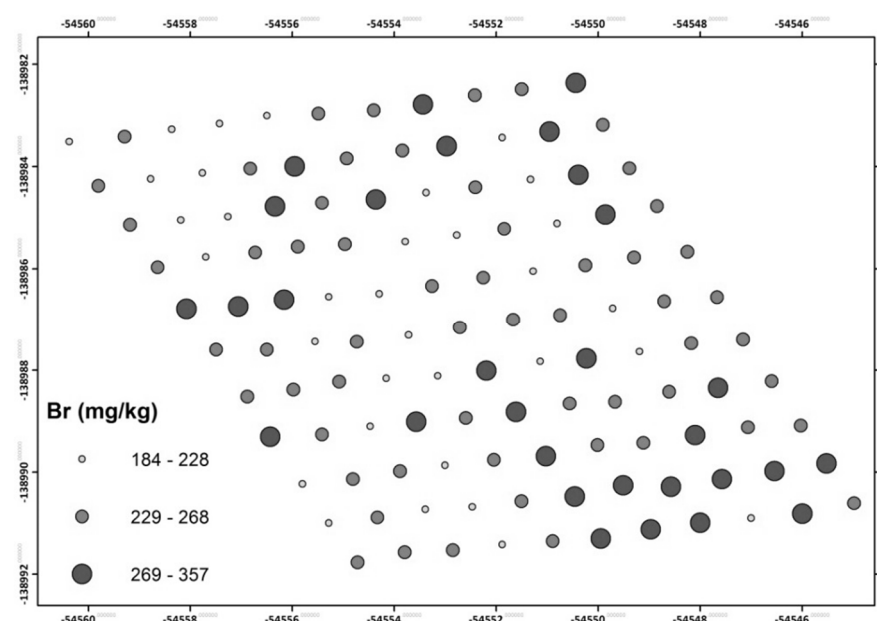


Figura V. 64 – Distribuição espacial do teor em bromo (Br) nos sedimentos superficiais amostrados ao longo da malha CAR-M, no alto sapal da Carrasqueira.

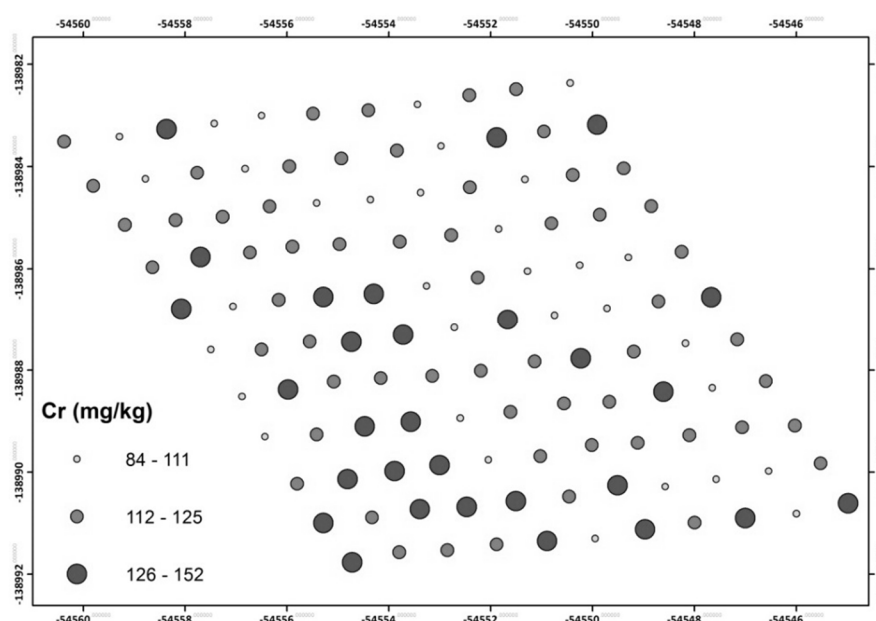


Figura V. 65 – Distribuição espacial do teor em crómio (Cr) nos sedimentos superficiais amostrados ao longo da malha CAR-M, no alto sapal da Carrasqueira.

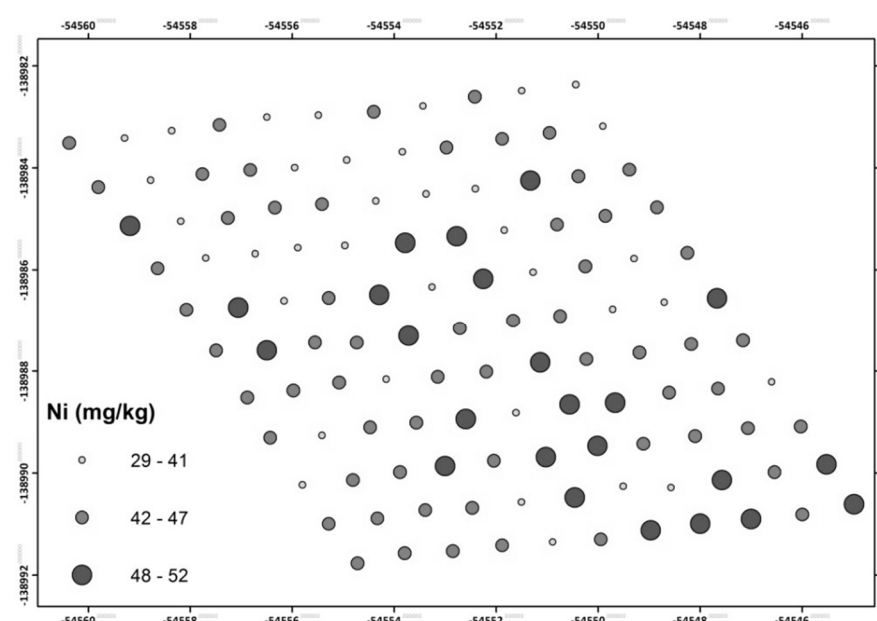


Figura V. 66 – Distribuição espacial do teor em níquel (Ni) nos sedimentos superficiais amostrados ao longo da malha CAR-M, no alto sapal da Carrasqueira.

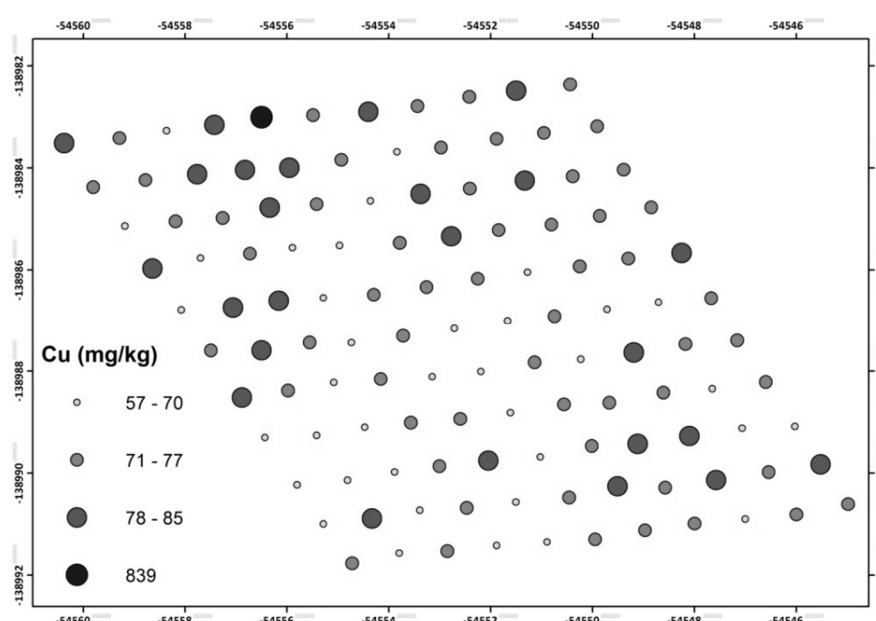


Figura V. 67 – Distribuição espacial do teor em cobre (Cu) nos sedimentos superficiais amostrados ao longo da malha CAR-M, no alto sapal da Carrasqueira.

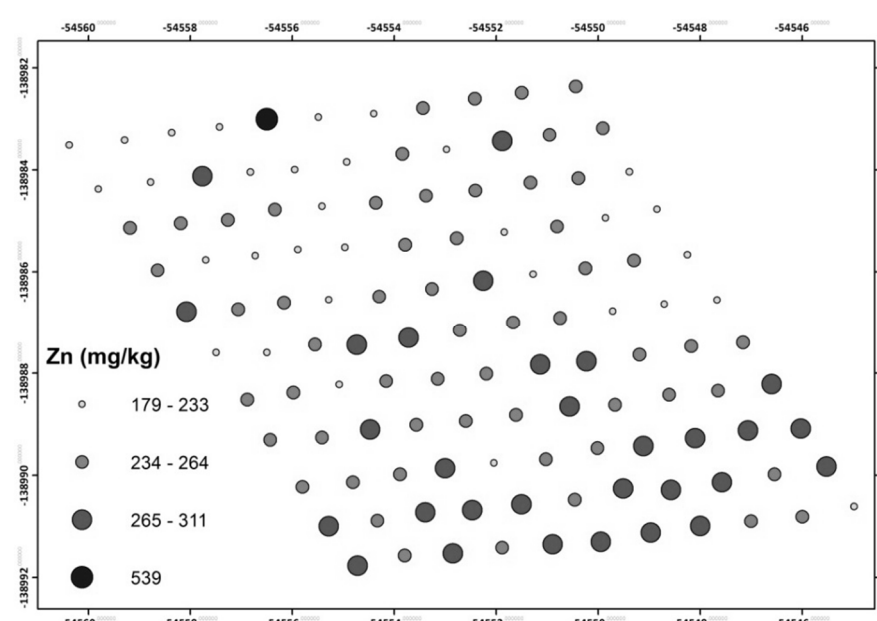


Figura V. 68 – Distribuição espacial do teor em zinco (Zn) nos sedimentos superficiais amostrados ao longo da malha CAR-M, no alto sapal da Carrasqueira.

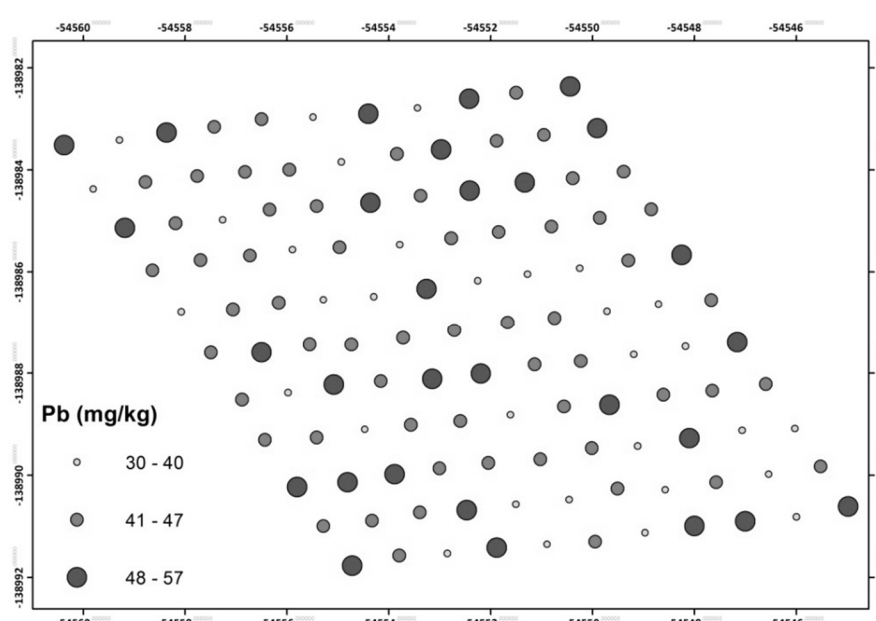


Figura V. 69 – Distribuição espacial do teor em chumbo (Pb) nos sedimentos superficiais amostrados ao longo da malha CAR-M, no alto sapal da Carrasqueira.

Tabela V. 14 – Parâmetros sedimentológicos e geoquímicos analisados nos sedimentos amostrados ao longo da malha CAR-M, no alto sapal da Carrasqueira.

Amostra	F.G. (%)	M.O. (%)	pH	Al (%)	Si (%)	S (%)	Cl (%)	K (%)	Ca (%)	Ti (%)	Cr (mg kg ⁻¹)	Mn (%)	Fe (%)	Ni (mg kg ⁻¹)	Cu (mg kg ⁻¹)	Zn (mg kg ⁻¹)	Br (mg kg ⁻¹)	Rb (mg kg ⁻¹)	Sr (mg kg ⁻¹)	Zr (mg kg ⁻¹)	Pb (mg kg ⁻¹)
A0	91,98	20,35	6,6	7,17	23,18	0,48	1,08	1,74	0,43	0,45	117	0,08	5,76	43	78	217	226	145	107	138	54
A1	91,07	20,96	6,7	7,03	22,61	0,47	1,06	1,61	0,39	0,45	119	0,09	5,42	41	76	227	259	145	105	131	40
A2	92,63	15,30	6,5	7,23	23,44	0,48	1,10	1,81	0,39	0,45	118	0,18	6,24	47	69	259	238	154	109	119	51
A3	95,10	17,85	6,7	7,50	24,11	0,43	0,97	1,64	0,36	0,47	123	0,14	5,77	43	78	238	252	149	106	133	42
A4	91,29	18,86	6,7	6,66	21,22	0,59	2,69	1,65	0,40	0,39	132	0,21	6,89	43	65	280	309	130	104	102	33
A5	87,05	17,59	6,5	7,29	22,91	0,47	1,74	1,65	0,36	0,44	111	0,08	5,27	43	75	199	257	146	106	128	41
A6	92,17	18,90	6,7	7,11	23,00	0,55	1,36	1,75	0,43	0,45	99	0,06	4,98	42	85	251	252	155	114	132	47
A7	88,89	18,37	6,8	7,35	22,76	0,45	1,23	1,67	0,39	0,45	102	0,12	5,56	43	69	255	281	147	113	122	41
A8	96,51	18,28	7,3	7,15	23,33	0,45	0,82	1,77	0,34	0,45	119	0,13	6,14	39	68	247	210	156	99	121	52
A9	87,87	16,16	7,0	7,68	24,06	0,41	1,03	1,68	0,32	0,45	142	0,19	6,18	46	68	268	216	151	102	121	43
A10	89,16	16,05	7,1	7,11	22,60	0,49	1,20	1,69	0,54	0,44	132	0,22	6,14	42	73	267	259	146	130	115	48
B0	92,94	18,40	7,3	7,46	23,71	0,48	0,92	1,53	0,37	0,45	106	0,11	5,45	41	76	229	229	139	103	133	36
B1	96,00	17,17	7,2	5,95	19,51	0,42	0,96	1,46	0,33	0,41	111	0,07	5,37	39	76	229	208	149	101	136	43
B2	95,43	17,42	7,2	7,16	23,21	0,59	1,00	1,59	0,38	0,45	123	0,07	6,77	40	75	263	205	136	100	122	42
B3	89,64	18,86	7,3	6,77	22,24	0,52	1,03	1,59	0,38	0,42	140	0,24	7,91	39	66	223	219	132	106	120	44
B4	76,52	23,44	6,8	6,85	21,10	0,52	1,36	1,52	0,39	0,43	109	0,13	5,32	48	82	240	357	137	113	120	41
B5	89,93	19,04	6,7	7,11	22,89	0,51	1,21	1,75	0,43	0,44	112	0,10	5,59	48	81	232	256	153	113	130	57
B6	79,87	21,30	6,9	7,43	22,89	0,46	1,05	1,61	0,38	0,46	129	0,14	5,54	45	76	238	251	151	110	124	40
B7	88,91	24,83	6,8	6,68	21,62	0,57	2,21	1,63	0,36	0,39	112	0,07	6,52	34	61	239	266	128	105	102	45
B8	88,48	17,35	6,8	7,20	22,23	0,47	1,22	1,56	0,34	0,43	152	0,26	6,75	46	65	252	243	133	102	105	51
B9	94,30	16,81	7,4	7,37	24,12	0,53	1,19	1,80	0,44	0,47	113	0,13	5,54	46	78	245	240	154	109	140	47
B10	87,85	18,21	6,8	7,50	23,00	0,43	0,99	1,57	0,35	0,43	124	0,18	5,78	44	70	237	239	142	108	111	44
C0	97,12	14,61	6,7	6,68	22,67	0,50	0,57	1,54	0,34	0,42	146	0,16	7,98	37	65	230	189	129	93	115	50
C1	97,00	15,32	7,0	7,60	24,49	0,56	1,29	1,66	0,37	0,47	121	0,06	5,96	43	79	284	203	146	105	129	44
C2	90,41	17,32	6,7	7,30	24,48	0,47	0,85	1,77	0,40	0,47	117	0,09	5,77	43	76	239	206	154	102	144	40
C3	82,34	22,24	6,9	7,03	22,02	0,48	1,13	1,58	0,36	0,43	123	0,14	7,40	40	74	218	259	132	107	112	42
C4	90,95	21,37	6,9	6,79	21,91	0,50	0,93	1,71	0,46	0,44	123	0,15	5,79	38	82	249	276	153	115	130	44
C5	91,75	24,67	7,0	7,56	24,04	0,42	0,96	1,69	0,37	0,47	117	0,09	5,65	43	77	244	200	153	106	128	42
C6	84,37	23,88	7,0	6,52	20,81	0,47	0,82	1,64	0,39	0,41	116	0,19	6,21	45	68	219	260	133	105	110	56
C7	90,08	19,88	6,9	7,36	22,77	0,46	1,67	1,63	0,35	0,44	137	0,10	7,25	43	68	286	227	136	105	107	37
C8	90,04	20,65	7,2	7,19	22,86	0,44	0,87	1,63	0,35	0,44	142	0,26	6,82	46	65	261	240	143	101	111	51
C9	88,89	17,05	7,3	7,36	22,99	0,43	0,84	1,62	0,34	0,44	134	0,26	6,68	42	70	277	220	142	105	111	42
C10	90,18	20,78	7,2	7,26	23,13	0,48	0,93	1,77	0,39	0,44	125	0,18	5,51	47	74	274	259	158	107	127	38
D0	94,81	16,83	6,7	7,35	23,74	0,45	0,91	1,59	0,34	0,47	109	0,08	5,66	44	80	231	227	152	101	136	44
D1	92,72	18,32	7,0	7,01	22,87	0,43	0,84	1,65	0,36	0,44	107	0,08	5,75	47	80	226	230	145	99	124	44
D2	84,30	21,83	6,7	7,20	22,76	0,49	0,99	1,57	0,37	0,45	124	0,11	6,43	43	79	244	280	140	113	122	42
D3	91,50	16,75	6,7	6,57	21,33	0,57	1,85	1,61	0,38	0,41	121	0,05	7,38	29	58	179	240	122	105	112	39
D4	94,22	18,39	7,0	7,53	23,40	0,46	1,11	1,55	0,32	0,44	127	0,13	5,71	43	70	230	211	143	99	123	35
D5	88,73	18,24	6,9	7,06	22,78	0,44	0,81	1,76	0,37	0,45	135	0,16	6,14	45	70	265	234	150	106	120	42
D6	91,64	16,39	7,3	7,58	23,59	0,45	1,03	1,59	0,36	0,45	115	0,11	5,77	41	74	248	203	143	104	117	43
D7	88,13	17,78	7,3	6,98	21,83	0,45	1,08	1,73	0,38	0,43	127	0,18	6,24	46	71	261	280	150	108	120	46
D8	92,08	20,58	7,3	7,52	23,31	0,41	0,98	1,63	0,36	0,45	132	0,31	5,80	50	73	280	227	145	111	120	44
D9	91,63	15,88	7,2	7,03	22,85	0,44	0,75	1,68	0,35	0,44	135	0,23	5,92	46	72	280	221	147	106	117	49
D10	92,34	19,61	6,8	7,46	23,40	0,44	1,07	1,54	0,31	0,43	120	0,18	5,70	45	70	259	228	142	96	108	49
E0	85,05	20,91	7,1	7,13	23,09	0,52	0,84	1,67	0,40	0,44	101	0,07	5,44	39	839	539	228	143	110	130	41
E1	88,65	20,41	7,1	7,30	22,54	0,47	0,85	1,61	0,39	0,45	114	0,12	6,19	35	79	231	269	144	114	121	41
E2	92,58	21,02	6,9	6,95	22,47	0,57	1,21	1,64	0,40	0,43	101	0,06	5,60	43	74	216	261	140	107	124	44
E3	89,28	23,74	6,5	6,68	21,22	0,62	2,56	1,54	0,40	0,40	117	0,06	8,39	32	56	230	245	113	108	102	43
E4	94,64	16,85	7,2	7,30	23,82	0,44	0,75	1,75	0,35	0,45	128	0,18	6,06	48	73	254	190	146	100	120	38
E5	94,71	16,49	7,4	7,83	24,00	0,44	0,92	1,74	0,35	0,47	135	0,16	6,24	50	76	272	201	153	107	122	43
E6	88,12	16,46	7,3	7,55	23,88	0,50	0,68	1,79	0,35	0,45	124	0,16	5,94	47	67	253	184	150	103	119	53
E7	94,35	19,61	6,9	7,49	23,25	0,47	1,71	1,69	0,35	0,45	109	0,16	5,70	49	77	262	260	147	106	116	42
E8	90,33	24,51	6,8	7,17	23,60	0,52	1,10	1,74	0,40	0,46	109	0,10	5,54	42	78	232	251	149	111	135	45
E9	96,71	15,27	6,9	6,53	20,78	0,62	2,99	1,42	0,36	0,38	144	0,09	8,90	29	58	266	245	114	102	86	30
E10	96,36	19,91	7,2	6,77	21,86	0,55	2,39	1,66	0,39	0,41	130	0,22	6,77	39	67	295	261	136	106	100	37
F0	93,56	15,48	6,7	7,40	23,82	0,53	1,41	1,54	0,37	0,44	124	0,07	5,24	41	74	213	245	142	103	131	40
F1	86,98	22,15	6,5	7,03	22,30	0,65	1,65	1,66	0,42	0,43	116	0,06	5,17	35	74	201	257	138	112	126	34
F2	84,14	24,23	6,8	6,62	20,35	0,62	2,59	1,57	0,42	0,40	109	0,08	6,12	35	68	246	299	127	108	108	50
F3	92,93	17,49	6,9	7,12	23,21	0,54	1,23	1,68	0,37	0,44	113	0,11	5,42	48	73	248	224	148	103	120	38
F4	92,36	18,93	6,9	7,42	23,18	0,50	1,59	1,66	0,36	0,45	94	0,09	5,48	30	72	254	257	149	104	117	54
F5	89,79	18,67	7,1	6,92	22,38	0,53	1,40	1,67	0,39	0,42	111	0,16	5,20	43	67	243	231	141	102	119	41
F6	91,30	17,44	7,0	7,12	22,23	0,49	1,95	1,74	0,39	0,45	116	0,19	6,15	43	68	263	276	161	115	124	42
F7	91,45	18,74	6,6	6,44	20,45	0,57	1,83	1,59	0,37	0,39	121	0,13	6,13	40	65	247	306	131	101	101	37
F8	91,87	18,																			

Tabela V. 14 – Parâmetros sedimentológicos e geoquímicos analisados nos sedimentos superficiais amostrados ao longo da malha CAR-M, no alto sapal da Carrasqueira (continuação).

Amostra	F.G. (%)	M.O. (%)	pH	Al (%)	Si (%)	S (%)	Cl (%)	K (%)	Ca (%)	Ti (%)	Cr (mg kg ⁻¹)	Mn (%)	Fe (%)	Ni (mg kg ⁻¹)	Cu (mg kg ⁻¹)	Zn (mg kg ⁻¹)	Br (mg kg ⁻¹)	Rb (mg kg ⁻¹)	Sr (mg kg ⁻¹)	Zr (mg kg ⁻¹)	Pb (mg kg ⁻¹)
H0	89,80	19,89	6,5	7,54	23,23	0,63	2,11	1,55	0,36	0,42	110	0,04	5,07	39	76	263	271	145	106	119	37
H1	92,17	21,05	6,7	6,82	21,72	0,55	1,40	1,65	0,39	0,42	109	0,11	5,44	42	73	215	277	138	109	124	48
H2	92,05	16,68	6,7	7,77	23,96	0,55	1,40	1,61	0,37	0,44	120	0,13	5,32	41	71	242	231	144	105	122	53
H3	91,42	15,70	6,7	7,02	22,76	0,56	1,35	1,69	0,36	0,43	100	0,06	5,17	41	74	223	236	145	105	119	44
H4	92,88	19,48	6,7	7,71	24,23	0,50	1,12	1,41	0,30	0,40	93	0,10	4,39	41	59	214	198	130	87	102	34
H5	92,30	18,04	6,5	6,99	22,57	0,57	1,30	1,72	0,38	0,43	109	0,11	5,26	42	71	236	237	146	104	121	43
H6	93,32	18,39	6,8	7,72	24,23	0,51	1,48	1,66	0,34	0,46	126	0,13	5,57	47	68	266	269	153	104	127	42
H7	92,41	15,77	6,6	7,26	23,69	0,52	1,21	1,75	0,35	0,44	118	0,08	5,08	48	71	246	264	153	101	118	52
H8	90,95	19,93	6,7	6,91	22,08	0,64	2,06	1,59	0,38	0,44	117	0,01	5,42	44	84	287	261	145	101	118	40
H9	90,43	18,93	6,6	7,08	22,35	0,53	1,39	1,69	0,39	0,42	109	0,16	5,40	41	75	269	305	147	108	114	35
H10	83,27	25,22	6,7	7,04	21,47	0,47	1,45	1,61	0,38	0,43	115	0,15	5,35	49	77	267	306	146	107	111	52
I0	86,03	21,19	6,6	6,47	20,97	0,52	0,95	1,60	0,38	0,41	120	0,13	6,13	46	77	242	256	146	103	125	54
I1	91,51	18,79	7,1	7,19	23,13	0,50	0,94	1,58	0,33	0,44	130	0,20	6,71	46	72	277	220	141	103	115	42
I2	92,88	17,57	6,9	6,95	22,87	0,47	0,62	1,68	0,39	0,45	110	0,07	5,12	50	84	262	220	157	108	131	55
I3	94,33	15,80	6,8	7,78	24,19	0,42	0,88	1,67	0,33	0,48	125	0,11	5,66	47	77	260	228	163	103	126	47
I4	94,80	22,31	6,8	6,75	22,15	0,49	1,30	1,67	0,36	0,44	101	0,07	5,10	42	75	235	245	153	104	123	38
I5	92,95	20,64	7,1	6,96	21,69	0,39	0,92	1,39	0,27	0,40	110	0,07	5,02	37	60	195	202	124	84	102	38
I6	86,75	17,90	6,6	7,13	22,84	0,43	0,97	1,72	0,36	0,45	122	0,11	5,43	47	80	248	227	157	107	129	36
I7	88,82	20,61	6,6	7,47	23,09	0,40	1,09	1,67	0,34	0,45	127	0,17	5,75	47	75	250	259	150	101	119	42
I8	87,08	24,34	6,9	6,86	21,86	0,46	1,09	1,66	0,38	0,43	124	0,21	5,52	47	79	276	303	149	111	126	51
I9	88,98	19,68	7,0	7,15	22,30	0,42	1,18	1,57	0,43	0,43	109	0,13	5,88	48	80	267	294	146	118	120	41
I10	87,79	22,79	6,9	7,09	22,52	0,49	0,93	1,75	0,36	0,44	131	0,24	5,98	48	70	262	219	148	107	117	51
J0	89,73	19,19	6,6	7,70	24,44	0,54	1,65	1,65	0,36	0,45	121	0,13	5,52	41	78	255	268	145	104	128	43
J1	88,11	21,24	6,2	6,62	22,09	0,59	1,36	1,62	0,40	0,43	119	0,15	5,86	43	75	251	284	137	105	124	45
J2	90,30	20,83	6,3	7,37	23,02	0,52	1,73	1,60	0,37	0,44	117	0,13	5,75	47	72	244	280	142	106	118	43
J3	87,02	23,10	6,6	6,71	21,90	0,59	1,72	1,70	0,41	0,42	123	0,09	5,23	42	73	229	286	143	115	117	41
J4	87,61	20,64	6,4	7,52	23,31	0,53	1,59	1,63	0,36	0,45	84	0,09	5,32	34	76	237	260	145	108	119	43
J5	88,00	24,27	6,9	6,90	22,02	0,56	1,63	1,66	0,37	0,42	122	0,10	5,51	38	70	233	256	144	108	119	34
J6	93,93	20,70	6,6	7,73	24,09	0,47	1,52	1,67	0,34	0,46	109	0,11	5,50	45	75	252	236	154	100	124	36
J7	89,30	22,20	6,8	6,72	21,08	0,52	1,71	1,67	0,37	0,42	110	0,15	5,35	45	68	262	315	155	106	118	41
J8	91,23	19,67	6,9	7,38	23,11	0,50	1,32	1,56	0,34	0,43	121	0,17	5,96	45	70	271	263	142	103	111	39
J9	90,39	24,17	6,7	6,66	20,98	0,54	1,56	1,65	0,39	0,42	107	0,11	5,04	47	74	254	320	150	108	117	38
J10	92,70	22,94	6,8	7,63	23,71	0,49	1,51	1,65	0,36	0,45	110	0,13	5,73	46	74	252	295	149	109	118	39
K0	91,14	24,63	7,0	6,74	21,32	0,53	1,60	1,59	0,41	0,41	111	0,07	5,69	39	74	240	283	134	106	123	51
K1	83,68	21,85	6,6	7,31	23,14	0,44	0,88	1,63	0,35	0,46	129	0,14	6,48	41	74	251	239	139	103	122	49
K2	92,86	18,29	6,9	6,91	22,73	0,50	1,29	1,66	0,37	0,43	119	0,13	5,63	42	74	233	261	142	102	125	45
K3	85,98	20,43	6,4	7,53	23,66	0,48	1,58	1,65	0,35	0,46	118	0,10	5,55	45	76	232	261	146	105	122	43
K4	91,29	19,00	6,8	7,36	23,35	0,48	0,97	1,78	0,39	0,46	112	0,11	5,38	42	78	223	234	148	106	125	55
K5	94,58	17,94	6,9	7,79	24,26	0,43	1,25	1,70	0,36	0,47	127	0,12	5,58	49	77	228	243	163	105	128	43
K6	91,28	17,64	6,9	7,22	22,83	0,49	1,45	1,71	0,34	0,44	123	0,13	5,34	45	73	257	266	146	97	118	54
K7	91,00	17,62	6,9	7,21	22,50	0,54	2,16	1,59	0,35	0,43	123	0,17	6,23	39	72	274	265	139	101	113	42
K8	90,64	15,74	7,0	7,18	23,05	0,53	1,66	1,69	0,38	0,43	118	0,15	5,83	46	67	273	254	140	105	115	36
K9	94,15	18,35	7,2	7,56	23,39	0,41	1,18	1,67	0,33	0,47	112	0,13	5,59	49	82	266	277	159	102	130	42
K10	88,51	20,38	6,4	7,22	22,72	0,45	1,12	1,76	0,34	0,44	151	0,10	5,15	50	77	228	258	155	101	126	52
Mínimo	76,52	14,61	6,2	5,95	19,51	0,39	0,57	1,39	0,27	0,38	84	0,01	4,39	29	56	179	184	113	84	86	30
Máximo	97,12	25,22	7,4	7,83	24,49	0,65	2,99	1,81	0,54	0,49	152	0,31	8,90	52	839	539	357	164	130	144	57

V.5.B. AVALIAÇÃO DO GRAU DE CONTAMINAÇÃO DOS SEDIMENTOS DO ALTO SAPAL DA CARRASQUEIRA

O grau de contaminação das 121 amostras recolhidas na área de 100 m² designada por CAR-M será somente avaliado com recurso ao Factor de Enriquecimento (F.E.) e à Legislação Portuguesa relativa à qualidade dos materiais dragados (DC-DR 141, 1995/21) (ver Capítulo IV).

Considerando os valores de referência estabelecidos para a bacia hidrográfica do Sado por Quevauviller *et al.* (1989), verifica-se que nos sedimentos superficiais de CAR-M o Ni e o Pb ocorrem em concentrações semelhantes às estabelecidas como representativas das litologias aflorantes ao longo da área drenada pelo rio Sado e afluentes, mas exibem um conteúdo 2 a 3 vezes e 2 a 4 vezes superior em Cu e Zn, respectivamente.

Considerando o valor mediano do valor de fundo geoquímico, estabelecido no Capítulo IV para o estuário inferior do Sado, determinaram-se os F.E. relativos ao Cu, Zn e Pb dos sedimentos superficiais do alto sapal da Carrasqueira (Tabela V. 15), verificando-se que existe um enriquecimento mínimo a moderado em Cu (F.E. = 1,9 – 3,2), Zn (F.E. = 2,7 – 4,3) e Pb (FE = 1,6 – 3,2), excepto na amostra E0 que exibe um enriquecimento muito elevado em Cu (FE = 29,2) (Figura V. 70) e um enriquecimento significativo relativamente ao Zn (FE = 7,4) (Figura V. 71). Ao longo de CAR-M o teor mínimo de Cu e Zn excede o limiar superior do valor de fundo geoquímico, e relativamente ao Pb tal situação só se observa em cerca de 40 % das amostras (Tabela IV. 18).

Analisando para cada metal vestigial a classe de material dragado em que as amostras de sedimento superficial do alto sapal da Carrasqueira se inserem, verifica-se que: relativamente ao Cr todas as amostras correspondem a material dragado ligeiramente contaminado (Classe 3), salvo cinco amostras que apresentam teores inferiores sendo inseridas na Classe 2 (material dragado com contaminação vestigiária) (Figura V. 72); em termos do teor em Ni, somente duas amostras são consideradas material dragado limpo (Classe 1), e as restantes são classificadas como material dragado com contaminação vestigiária (Classe 2) (Figura V. 73); os teores de Cu (57 – 85 mg kg⁻¹) e de Zn (179 – 539 mg kg⁻¹) dos sedimentos analisados encontram-se abrangidos pelo intervalo de concentrações correspondente à Classe 2 (material dragado com contaminação vestigiária) de cada um destes metais, constituindo a amostra E0 uma excepção devido aos seus teores anómalos em Cu (839 mg kg⁻¹ – Classe 5: material dragado muito contaminado) (Figura V. 74 e 75); e quanto aos teores em Pb, a maioria das amostras de sedimento (80 %) insere-se na Classe 1 (material dragado limpo), e as restantes na Classe 2 (material dragado com contaminação vestigiária) (Figura V. 76). Uma vez que a classe de material dragado para cada amostra de sedimento superficial corresponde à classe máxima verificada individualmente para o conjunto de parâmetros analisados, que no presente caso corresponde a somente 5 metais, de acordo com o grau de contaminação estabelecido no DC-DR 141, 1995/21, do universo de amostras analisadas

considera-se que 5 amostras (4%) são classificadas como material dragado com contaminação vestigiária (Classe 2), 115 amostras (95 %) são classificadas como material dragado ligeiramente contaminado (Classe 3) e uma amostra (1 %) como material dragado muito contaminado (Classe 5) (Figura V. 77). Com excepção desta última amostra (E0), cuja classificação resulta da ocorrência de contaminação pontual de Cu, para as restantes amostras a classe final de material dragado quanto ao grau de contaminação é definida pela concentração em Cr da amostra. Contudo, não se analisaram todos os metais e metalóides, nem os compostos orgânicos, exigidos pela legislação portuguesa aquando a realização de operações de dragagem; deste modo o grau de contaminação das 120 amostras correspondentes às classes 2 e 3 pode ser eventualmente superior aquele que é apresentado.

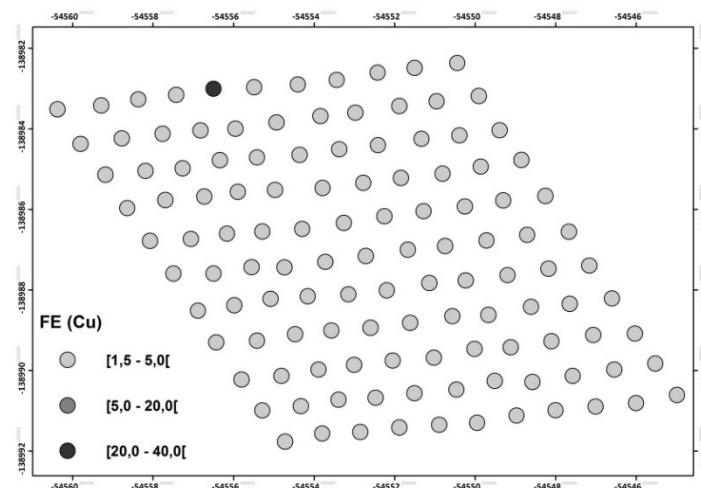


Figura V. 70 – Variação espacial do Factor de Enriquecimento (F.E.) em cobre (Cu) nos sedimentos superficiais amostrados em CAR-M, no alto sapal da Carrasqueira.

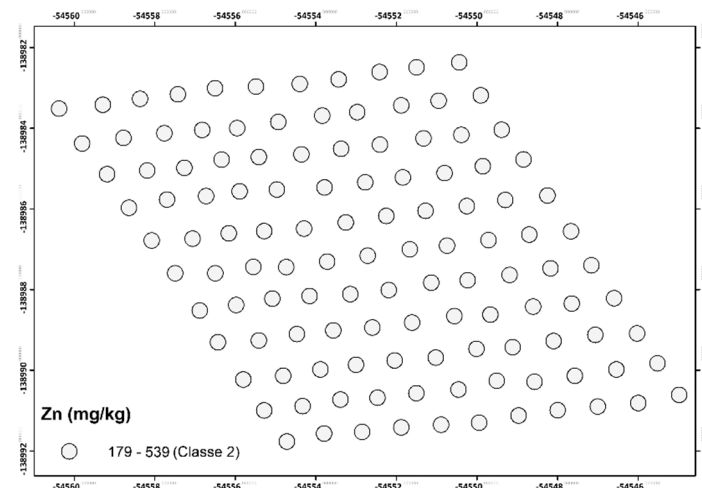


Figura V. 71 – Variação espacial do Factor de Enriquecimento (F.E.) em zinco (Zn) nos sedimentos superficiais, amostrados em CAR-M, no alto sapal da Carrasqueira.

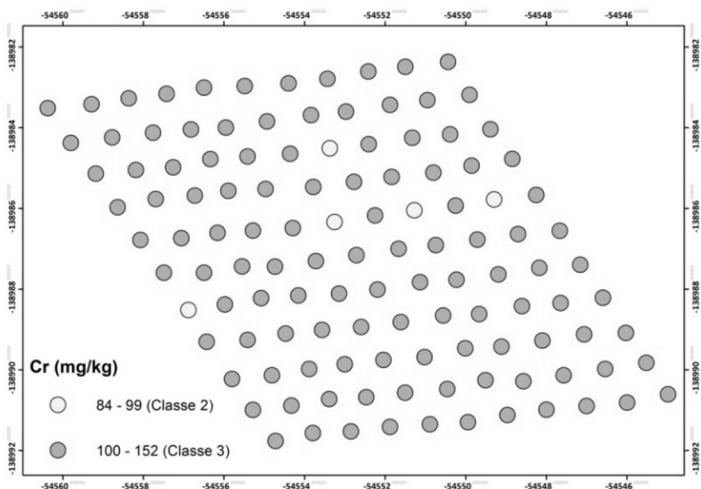


Figura V. 72 – Classificação de material dragado dos sedimentos superficiais amostrados em CAR-M, no alto sapal da Carrasqueira, relativamente ao grau de contaminação em crómio (Cr).

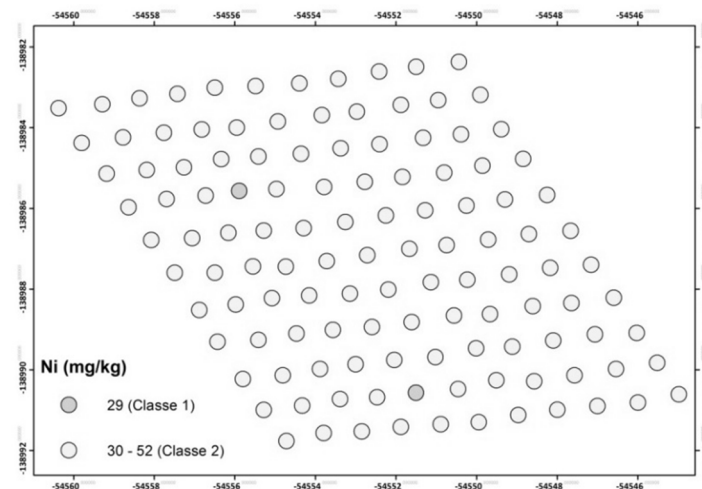


Figura V. 73 – Classificação de material dragado dos sedimentos superficiais amostrados em CAR-M, no alto sapal da Carrasqueira, relativamente ao grau de contaminação em níquel (Ni).

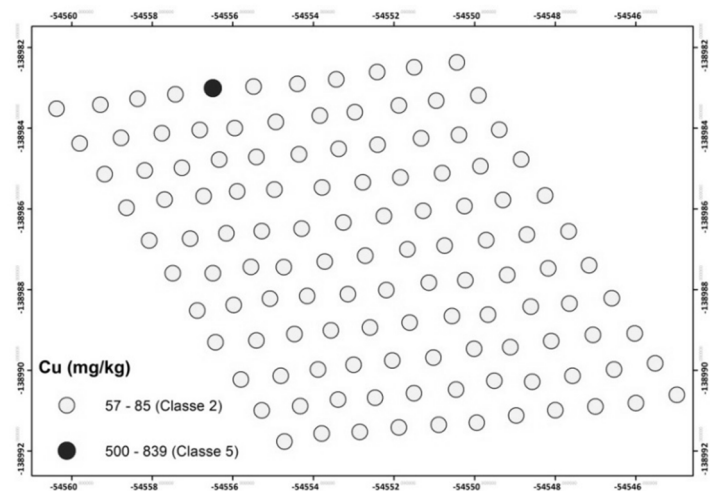


Figura V. 74 – Classificação de material dragado dos sedimentos superficiais amostrados em CAR-M, no alto sapal da Carrasqueira, relativamente ao grau de contaminação em cobre (Cu).

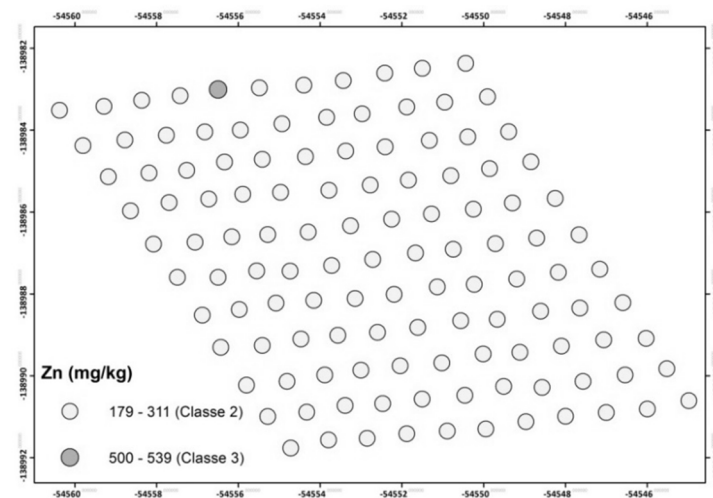


Figura V. 75 – Classificação de material dragado dos sedimentos superficiais amostrados em CAR-M, no alto sapal da Carrasqueira, relativamente ao grau de contaminação em zinco (Zn).

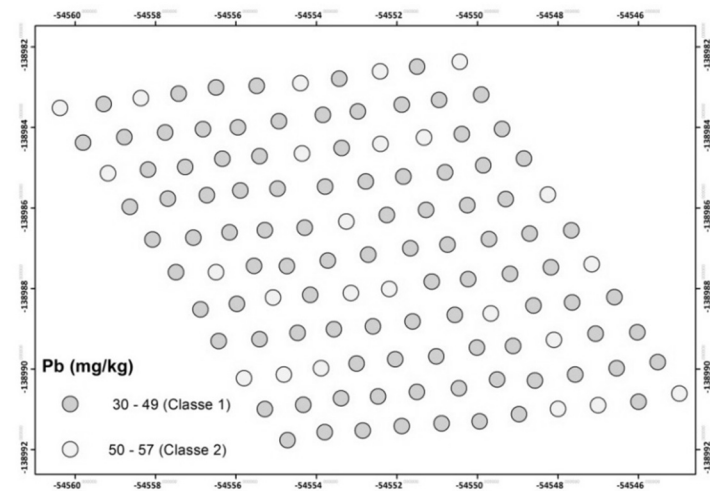


Figura V. 76 – Classificação de material dragado dos sedimentos superficiais amostrados em CAR-M, no alto sapal da Carrasqueira, relativamente ao grau de contaminação em chumbo (Pb).

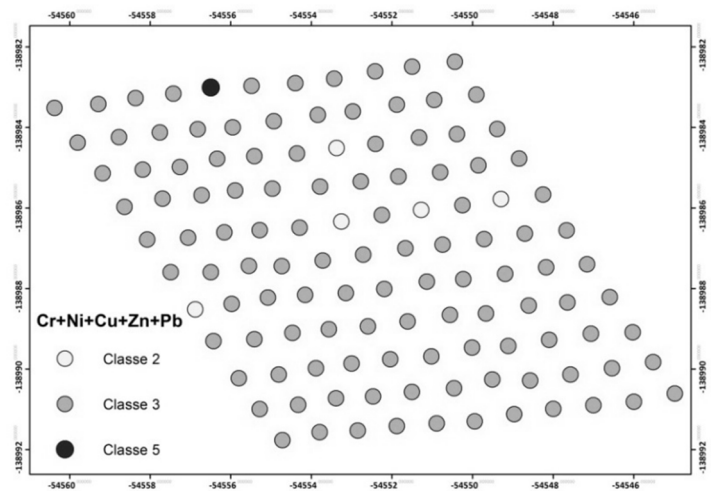


Figura V. 77 – Classificação de material dragado dos sedimentos superficiais amostrados em CAR-M, no alto sapal da Carrasqueira, relativamente a cinco metais.

Tabela V. 15 – Factores de Enriquecimento (F.E.) e grau de contaminação, de acordo com a legislação portuguesa para material dragado (DC-DR 141, 1995/21), dos sedimentos superficiais amostrados ao longo da malha CAR-M, no alto sapal da Carrasqueira.

AMOSTRA	F.E. (Cu)	F.E. (Zn)	F.E. (Pb)	GRAU DE CONTAMINAÇÃO DO MATERIAL DRAGADO
A0	2,7	3,0	2,8	Classe 3
A1	2,7	3,2	2,1	Classe 3
A2	2,4	3,5	2,6	Classe 3
A3	2,6	3,1	2,1	Classe 3
A4	2,4	4,1	1,8	Classe 3
A5	2,5	2,7	2,1	Classe 3
A6	3,0	3,5	2,5	Classe 2
A7	2,3	3,4	2,1	Classe 3
A8	2,4	3,4	2,7	Classe 3
A9	2,2	3,4	2,1	Classe 3
A10	2,6	3,7	2,5	Classe 3
B0	2,5	3,0	1,8	Classe 3
B1	3,2	3,8	2,7	Classe 3
B2	2,6	3,6	2,2	Classe 3
B3	2,4	3,2	2,4	Classe 3
B4	3,0	3,4	2,2	Classe 3
B5	2,8	3,2	3,0	Classe 3
B6	2,6	3,1	2,0	Classe 3
B7	2,3	3,5	2,5	Classe 3
B8	2,2	3,4	2,6	Classe 3
B9	2,6	3,3	2,4	Classe 3
B10	2,3	3,1	2,2	Classe 3

AMOSTRA	F.E. (Cu)	F.E. (Zn)	F.E. (Pb)	GRAU DE CONTAMINAÇÃO DO MATERIAL DRAGADO
C0	2,4	3,4	2,8	Classe 3
C1	2,6	3,7	2,1	Classe 3
C2	2,6	3,2	2,1	Classe 3
C3	2,6	3,0	2,2	Classe 3
C4	3,0	3,6	2,4	Classe 3
C5	2,5	3,2	2,1	Classe 3
C6	2,6	3,3	3,2	Classe 3
C7	2,3	3,8	1,9	Classe 3
C8	2,3	3,6	2,6	Classe 3
C9	2,4	3,7	2,1	Classe 3
C10	2,5	3,7	2,0	Classe 3
D0	2,7	3,1	2,2	Classe 3
D1	2,8	3,2	2,4	Classe 3
D2	2,7	3,3	2,2	Classe 3
D3	2,2	2,7	2,2	Classe 3
D4	2,3	3,0	1,8	Classe 3
D5	2,5	3,7	2,2	Classe 3
D6	2,4	3,2	2,1	Classe 3
D7	2,5	3,7	2,5	Classe 3
D8	2,4	3,6	2,2	Classe 3
D9	2,5	3,9	2,6	Classe 3
D10	2,3	3,4	2,5	Classe 3

Amostra	F.E. (Cu)	F.E. (Zn)	F.E. (Pb)	Grau de contaminação do material dragado
E0	29,2	7,4	2,2	Classe 5
E1	2,7	3,1	2,1	Classe 3
E2	2,6	3,0	2,1	Classe 3
E3	2,1	3,4	2,4	Classe 3
E4	2,5	3,4	2,7	Classe 3
E5	2,4	3,4	2,1	Classe 3
E6	2,2	3,3	2,3	Classe 3
E7	2,5	3,4	2,1	Classe 3
E8	2,7	3,2	1,9	Classe 3
E9	2,2	4,0	1,7	Classe 3
E10	2,4	4,3	1,9	Classe 3
F0	2,5	2,8	2,0	Classe 3
F1	2,6	2,8	2,0	Classe 3
F2	2,5	3,6	2,8	Classe 3
F3	2,6	3,4	2,2	Classe 3
F4	2,4	3,4	2,7	Classe 2
F5	2,4	3,4	2,0	Classe 3
F6	2,4	3,6	2,2	Classe 3
F7	2,5	3,7	2,3	Classe 3
F8	2,3	3,4	2,1	Classe 3
F9	2,6	3,7	3,0	Classe 3
F10	2,6	3,7	2,2	Classe 3

Tabela V. 15 – Factores de Enriquecimento (F.E.) e grau de contaminação, de acordo com a legislação portuguesa para material dragado (DC-DR 141, 1995/21), dos sedimentos superficiais amostrados ao longo da malha CAR-M, no alto sapal da Carrasqueira (*continuação*).

Amostra	F.E. (Cu)	F.E. (Zn)	F.E. (Pb)	Grau de contaminação do material dragado
G0	2,8	3,3	2,3	Classe 3
G1	2,5	3,6	2,3	Classe 3
G2	2,8	3,5	2,0	Classe 2
G3	2,6	3,4	2,1	Classe 3
G4	2,5	3,6	2,3	Classe 3
G5	2,2	3,3	2,2	Classe 3
G6	2,5	3,8	2,3	Classe 3
G7	2,6	4,2	2,1	Classe 3
G8	2,6	3,5	2,0	Classe 3
G9	2,7	3,5	2,1	Classe 3
G10	2,5	4,3	2,6	Classe 3
H0	2,5	3,4	1,8	Classe 3
H1	2,7	3,1	2,4	Classe 3
H2	2,3	3,0	2,6	Classe 3
H3	2,6	3,1	2,3	Classe 3
H4	1,9	2,7	1,6	Classe 2
H5	2,5	3,3	2,8	Classe 3
H6	2,2	3,4	2,0	Classe 3
H7	2,4	3,3	1,8	Classe 3
H8	3,0	4,1	2,1	Classe 3
H9	2,6	3,7	2,9	Classe 3
H10	2,7	3,7	2,8	Classe 3
K0	2,7	3,5	2,5	Classe 3
K1	2,5	3,4	2,5	Classe 3
K2	2,7	3,3	3,0	Classe 3
K3	2,5	3,0	2,1	Classe 3
K4	2,6	3,0	2,8	Classe 3
K5	2,4	2,9	2,1	Classe 3
K6	2,5	3,5	1,9	Classe 3
K7	2,5	3,7	2,2	Classe 3
K8	2,3	3,7	2,7	Classe 3
K9	2,7	3,4	2,1	Classe 3
K10	2,6	3,1	2,7	Classe 3
Máximo	29,2	7,4	3,2	Classe 2
Mínimo	1,9	2,7	1,6	Classe 3

V.5.C. AVALIAÇÃO ESTATÍSTICA DA VARIABILIDADE ESPACIAL À ESCALA MÉTRICA DOS PARÂMETROS SEDIMENTOLÓGICOS E GEOQUÍMICOS DOS SEDIMENTOS QUE CONSTITUEM O ALTO SAPAL DA CARRASQUEIRA

Durante a aquisição de dados de cariz geoambiental, prováveis erros podem surgir e consequentemente afectar a qualidade dos resultados obtidos. De um modo geral, é possível enumerar quatro potenciais fontes de erro: (1) esquema de amostragem, (2) metodologia de amostragem, (3) heterogeneidade da amostra, e (4) procedimento analítico (US EPA, 1995). Uma vez que ao longo de uma área de estudo podem ocorrer por exemplo variações nos contaminantes existentes e nos seus teores, uma amostragem representativa deve identificar e definir com precisão essa variação; logo, a aplicação de um esquema de amostragem que não detecta variações locais da concentração de contaminantes é uma fonte de erro. A figura V. 78 representa um esquema cujo espaçamento entre pontos de amostragem é relativamente grande, conduzindo à não identificação da ocorrência de uma área de sedimento contaminado.

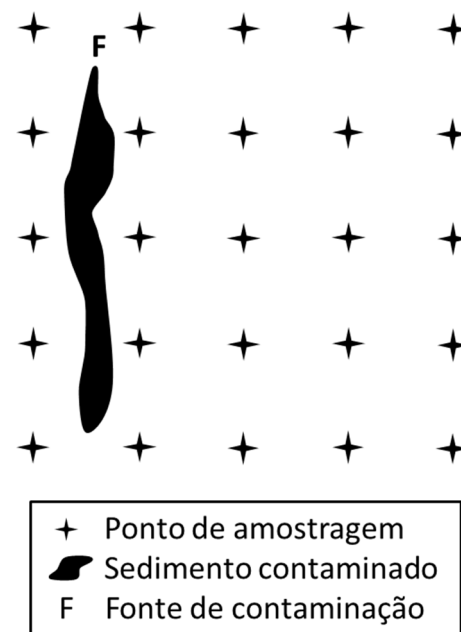


Figura V. 78 – Exemplo de esquema de amostragem inadequado à caracterização da contaminação do sedimento (adaptado de US EPA, 1995).

Contudo, a introdução de erro também pode advir da metodologia de amostragem e procedimentos de manuseamento da amostra; por exemplo, em resultado da contaminação da amostra a analisar por uso incorrecto do equipamento de amostragem, existência de impurezas nos recipientes das amostras, má limpeza do equipamento de amostragem, entre outros factores. Por sua vez, o recurso a procedimentos padronizados de recolha e manuseio de amostras facilitam a identificação das possíveis fontes de erro, podendo limitar o erro relacionado com a metodologia de amostragem, uma vez que o uso de procedimentos de operação padronizados assegura que todas as tarefas de amostragem sejam efectuadas do mesmo modo, independentemente do indivíduo que efectua a amostragem, e da data ou da localização da amostragem. Porém, como o meio sedimentar exhibe variações laterais e verticais, a heterogeneidade da amostra também pode ser uma potencial fonte de erro. Consequentemente, uma vez que para os ensaios laboratoriais de cariz sedimentológico e geoquímico somente é utilizada uma pequena quantidade de sedimento, torna-se imperativo que a amostra seja bem homogeneizada após a sua recolha, de modo a limitar o erro associado à sua heterogeneidade, e deste modo que o resultado obtido seja representativo da amostra e do respectivo local amostrado. Durante a fase de análise laboratorial, os erros introduzidos incluem a contaminação da amostra devido ao uso de material e

equipamento com impurezas, e a aplicação de uma metodologia menos apropriada, entre outros. Assim sendo, de modo a interpretar correctamente os resultados dos parâmetros sedimentológicos e geoquímicos analisados (com especial ênfase para os metais vestigiais), é preciso avaliar a variabilidade associada aos dados obtidos, que no presente caso inclui uma componente espacial e o resultado de um número de factores humanos e naturais.

Na avaliação da variabilidade total (ou *erro total*) associada à medição de um parâmetro ambiental, é preciso ter em conta todas as fontes de variabilidade que apresentam propriedades aditivas, tais como a variabilidade inerente ao conjunto de amostras (isto é, irregularidades das concentrações no local de amostragem) e variabilidade associada à amostragem, preparação da amostra e ao processo analítico em si. Deste modo o *erro total* é composto pelo *erro analítico*, correspondente à variabilidade associada aos procedimentos analíticos aplicados (tratamento da amostra e respectiva análise laboratorial), e pelo *erro de campo*, que se encontra associado à variabilidade derivada do processo de amostragem e à variabilidade inerente ao próprio conjunto de amostras que se reflecte na distribuição local de um determinado parâmetro (Krumgalz *et al.*, 1989). Apesar da dificuldade que existe na identificação e quantificação do erro associado à amostragem e à análise laboratorial, é de extrema importância limitar o(s) seu(s) efeito(s) nos resultados obtidos. Uma estimativa da variabilidade produzida aquando o trabalho laboratorial, especialmente para análises geoquímicas, é traduzida pela precisão do método, que pode permitir a distinção entre o erro analítico e o erro introduzido durante a amostragem. Ou seja, a variabilidade da população e da amostragem pode ser estimada através da subtracção do *erro analítico* ao *erro total* para cada parâmetro em particular; assim sendo, o *erro de campo* oferece uma estimativa grosseira da variabilidade inerente (Krumgalz *et al.*, 1989), tendo sido estimado que este corresponde a pelo menos 90 % do erro total, como directa consequência da heterogeneidade das matrizes ambientais (Zhang, 2007).

Como mencionado previamente, o número de amostras a processar é um factor importante devido ao tempo e custos associados; consequentemente, é relevante a avaliação da variabilidade dos parâmetros sedimentológicos e geoquímicos em função do número de amostras analisadas. Visando tal objectivo, consideraram-se seis esquemas de amostragem em grelha distintos, à semelhança dos que se encontram representados na figura V. 79, para análise estatística, de modo a analisar a variabilidade de cada parâmetro sedimentológico e geoquímico para a área em estudo. Contudo, é preciso ter em consideração que o espaçamento da grelha deve ser suficientemente pequeno para detectar padrões espaciais e/ou *hot spots*, porque o facto de os pontos de amostragem não apresentarem a mesma probabilidade de serem seleccionados, torna este tipo de amostragem mais tendenciosa, podendo conduzir a uma sobre- ou sub-representação de um padrão específico (Zhang, 2007).

Para cada subconjunto de dados foi efectuada previamente a respectiva análise estatística descritiva (medidas de tendência central, variabilidade e forma), e posteriormente efectuada a estimativa da

variabilidade espacial à escala métrica. A amostra E0 foi considerada como anômala devido a apresentar concentrações em Mn, Cu e Zn muito elevadas, não sendo representativa dos sedimentos do alto sapal da Carrasqueira, e consequentemente excluída para efeitos de análise estatística.

São diversos os processos apontados como promotores de variabilidade espacial a pequena escala da concentração de metais vestigiais (compilados em Birch *et al.*, 2001a) – bioturbação e ressuspensão por organismos bentónicos, efeitos de fraccionação na superfície do sedimento devido às correntes de fundo, ressuspensão, tempestades, e decantação de flóculos e detritos orgânicos leves. Adicionalmente, os resultados de diversos estudos de variância a pequena escala realizados ao longo de alguns anos em New South Wales, na Austrália, apontam para uma relação entre o ambiente sedimentar e a variância em metais vestigiais (Birch *et al.*, 1998; Birch *et al.*, 2000; Birch *et al.*, 2001a; Birch *et al.*, 2001b; Olmos & Birch, 2008).

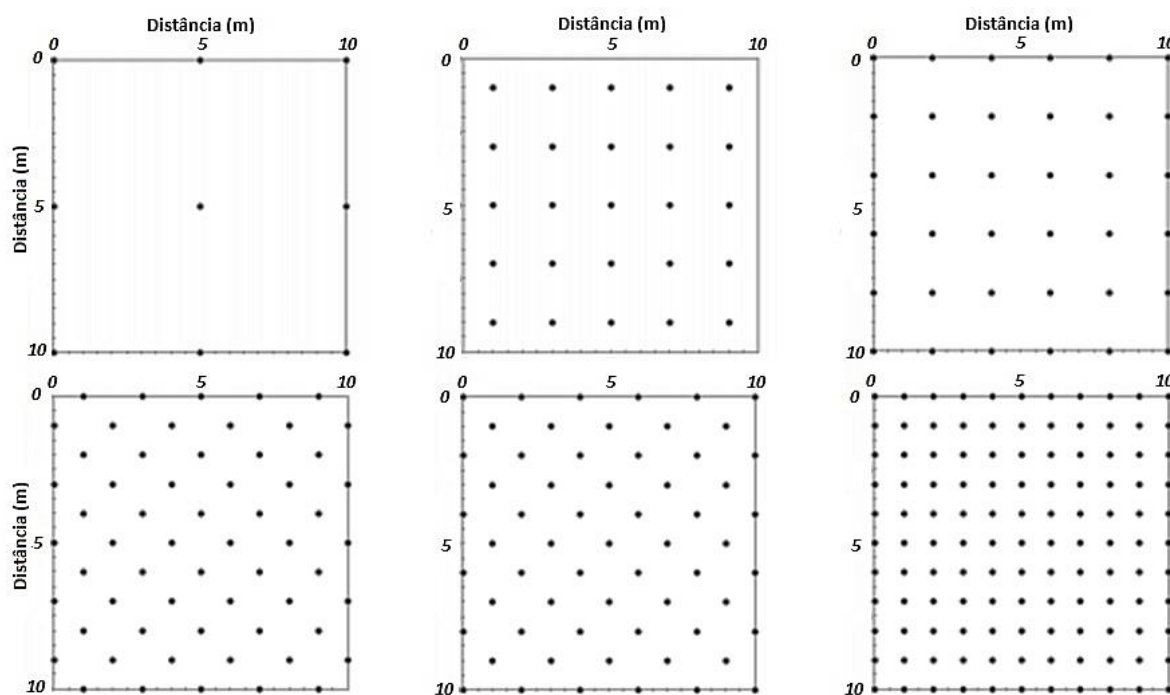


Figura V. 79 – Esquema da localização dos pontos de amostragem na malha CAR-M para um conjunto de 9, 25, 36, 60, 61 e 121 amostras (adaptado de Usowicz & Kossowski, 2001).

No presente sub-capítulo pretende-se determinar a magnitude da variância a pequena escala espacial dos parâmetros sedimentológicos e geoquímicos comumente analisados nos estudos de caracterização de ambientes intermareais, com especial enfoque para os metais vestigiais associados a contaminações de origem antrópica (Cr, Ni, Cu, Zn e Pb). Porém, ao existirem diversas fontes de variância que afectam a medição de um dado parâmetro ambiental - a variabilidade inerente à amostra de população a ser estudada e a variabilidade associada à amostragem da área em estudo e à análise das amostras

recolhidas, que exibem propriedades aditivas, torna-se crucial a estimativa individual de cada fonte de variabilidade aquando a avaliação da variância total (Birch *et al.*, 2001a).

Seguidamente, após uma breve análise exploratória dos dados que caracterizam cada parâmetro analisado, estabelece-se a precisão e exactidão do método analítico e da variância multi-operador, de modo a validar o procedimento analítico, uma vez que para estimar posteriormente a variabilidade a pequena escala espacial é perentório ter o conhecimento do nível de variabilidade produzido em laboratório para um amplo conjunto de procedimentos.

V.5.C.1. Análise estatística descritiva

A média (\bar{x}) e a mediana (Md) são utilizadas como uma estimativa da tendência central do conjunto de dados em análise. Para cada conjunto de dados, que corresponde a um esquema de amostragem diferente, estes parâmetros estatísticos apresentam valores similares entre si para cada uma das 21 variáveis (Tabela V. 16); e ambas medidas de posição aparentam ser semelhantes para os distintos esquemas de amostragem presentes na figura V. 79. O facto de, para a maioria das variáveis, a média e a mediana apresentarem valores similares, é indicativo de que na eventual presença de valores extremos (*outliers*) na sua distribuição, estes não dominam as medidas de tendência central, e também poderá ser indicativo de que o conjunto de dados que caracteriza a variável em causa apresenta uma distribuição gaussiana; todavia diversos parâmetros sedimentológicos e geoquímicos apresentam mais que uma moda (Tabela V. 16), apontando para ausência de homogeneidade no nosso conjunto de dados.

Para verificar a representatividade das medidas de tendência central, recorre-se a medidas de dispersão como o desvio padrão (s) e o coeficiente de variação (CV), que indicam a maior ou menor diversificação dos valores de uma variável em torno de um valor de tendência central. Porém, as variáveis em análise não podem ser comparadas quanto à sua dispersão (i.e. variabilidade) com base no desvio padrão (s), uma vez que variam grandemente nas suas unidades e nas médias em que cada uma ocorre (Tabela V. 16); assim sendo, o melhor modo de avaliar o grau de variabilidade de cada parâmetro sedimentológico e geoquímico, de modo a ser possível a comparação entre variáveis, é por meio do cálculo do coeficiente de variação (CV) (Tabela V. 17), cujos resultados são explanados no sub-capítulo seguinte.

A forma da curva de frequência relativa dos teores dos elementos químicos analisados é-nos indicada pelos valores de assimetria (As) e curtose (C) (Tabela V. 18). De um modo geral a distribuição dos teores elementares é assimétrica para todos os elementos, podendo esta assimetria ser positiva ($As > 0$, enviesamento à esquerda indicativo de excesso de valores elevados) ou negativa ($As < 0$, enviesamento à direita em resultado do predomínio de valores baixos), exibindo uma forma que, relativamente à curva de frequência de uma distribuição gaussiana, pode ser alongada ($C > 0$, indicativa de uma elevada

proporção de dados na zona central da distribuição), ou achatada ($C < 0$, se ocorrer a dispersão dos dados ao longo de uma maior amplitude).

Por exemplo, considerando o caso em que o conjunto de dados é composto por 120 amostras de sedimento, o teor em Fe apresenta uma distribuição unimodal, e embora os valores das três medidas de tendência central sejam semelhantes, verifica-se que $Mo < Md < \bar{x}$, indicando que este elemento alcalino-terroso apresenta uma distribuição assimétrica positiva, o que é atestado por um coeficiente de assimetria de 1,747, e a sua curva de frequências é fortemente leptocúrtica ($C \approx 4$) (Figura V. 80 e Tabela V. 16 e V. 18). Por sua vez, o Pb apresenta uma média e uma mediana semelhantes, mas a sua distribuição é bimodal, estando o primeiro valor de moda compreendido entre os valores das duas medidas de tendência central. A bimodalidade da distribuição dos teores em Pb ao longo da malha CAR-M, enviesa a curva de distribuição à esquerda ($As = 0,435$, assimetria positiva), e o valor de curtose ($C \approx -0,3$) é indicativo de um ligeiro achatamento da sua forma, apesar de a primeira sub-população apresentar um pico bem marcado (Figura V. 80 e Tabela V. 16 e V. 18).

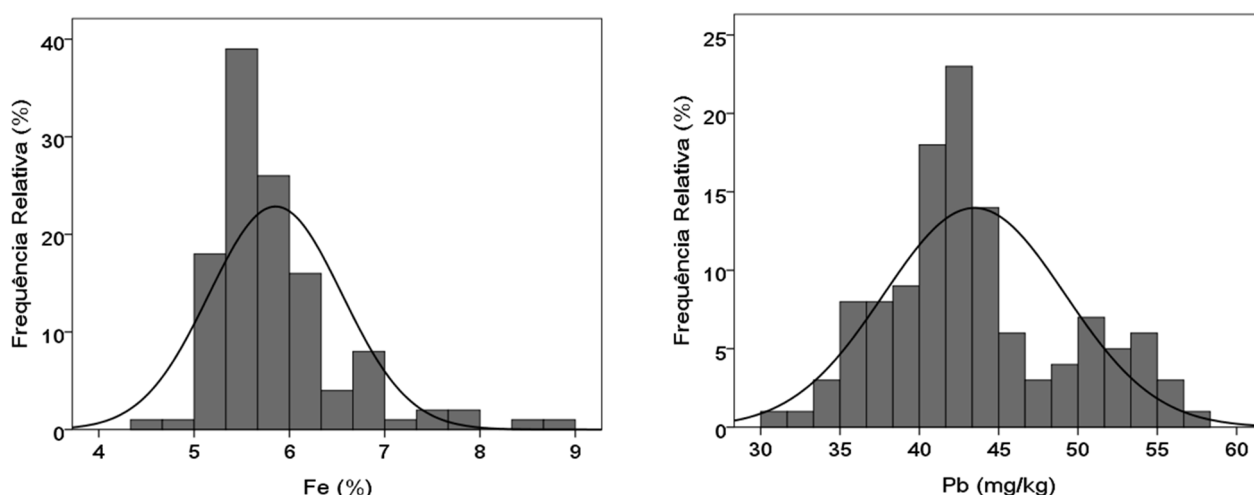


Figura V. 80 – Distribuição do teor em Fe e em Pb ao longo da malha CAR-M, considerando um esquema de amostragem composto por 120 amostras.

Tabela V. 16 – Medidas de tendência central – média (\bar{x}), mediana (Md) e moda (Mo) da distribuição dos parâmetros sedimentológicos e geoquímicos dos sedimentos do alto sapal da Carrasqueira, considerando seis esquemas de amostragem ao longo de CAR-M.

PARÂMETRO	n=9				n=25				n=35*				n=60				n=60*				n=120*			
	\bar{x}	Md	Mo	s	\bar{x}	Md	Mo	s	\bar{x}	Md	Mo	s	\bar{x}	Md	Mo	s	\bar{x}	Md	Mo	s	\bar{x}	Md	Mo	s
<i>Fração Fina</i>	90,85	91,14	87,05 ^a	2,44	90,61	90,43	86,98 ^a	2,23	91,22	91,28	91,29	3,12	90,67	91,57	88,89	4,12	90,96	91,05	91,29	2,78	90,82	91,28	88,89 ^a	3,50
<i>MO</i>	18,96	18,67	15,48 ^a	2,74	19,45	18,74	15,70 ^a	2,77	19,21	18,86	14,6 ^a	2,85	19,15	18,86	15,05 ^a	2,44	19,31	18,80	14,61 ^a	2,79	19,23	18,82	14,61 ^a	2,61
<i>pH</i>	6,81	6,87	6,42 ^a	0,24	6,82	6,75	6,22 ^a	0,29	6,88	6,90	6,42 ^a	0,22	6,86	6,85	6,90	0,24	6,86	6,87	6,22 ^a	0,25	6,86	6,87	6,90	0,25
<i>Al</i>	7,23	7,22	7,22	0,28	6,87	6,95	7,03	0,29	7,04	7,11	7,26	0,25	7,36	7,40	7,35	0,30	6,97	7,00	7,26	0,28	7,16	7,19	7,03 ^a	0,35
<i>Si</i>	22,86	22,72	21,32 ^a	0,85	22,15	22,24	19,51 ^a	0,99	22,69	22,83	21,86 ^a	0,82	23,05	23,16	22,23 ^a	0,93	22,46	22,60	21,86 ^a	0,93	22,75	22,86	22,30 ^a	0,97
<i>S</i>	0,49	0,49	0,53	0,04	0,53	0,54	0,57	0,06	0,49	0,48	0,48	0,04	0,49	0,48	0,47	0,06	0,51	0,50	0,48	0,05	0,50	0,49	0,47	0,06
<i>Cl</i>	1,41	1,40	1,08 ^a	0,28	1,37	1,36	1,21 ^a	0,36	1,10	0,98	0,93	0,44	1,38	1,23	0,92 ^a	0,49	1,22	1,11	0,75 ^a	0,43	1,30	1,20	0,75 ^a	0,46
<i>K</i>	1,66	1,67	1,54 ^a	0,07	1,67	1,67	1,65	0,07	1,71	1,71	1,66 ^a	0,06	1,61	1,61	1,65	0,07	1,69	1,69	1,66 ^a	0,07	1,65	1,65	1,65	0,08
<i>Ca</i>	0,39	0,37	0,34 ^a	0,06	0,38	0,38	0,37 ^a	0,03	0,38	0,38	0,34 ^a	0,04	0,36	0,36	0,36	0,03	0,38	0,38	0,39	0,03	0,37	0,37	0,36	0,03
<i>Ti</i>	0,44	0,44	0,44	0,02	0,43	0,43	0,42	0,02	0,44	0,44	0,45	0,02	0,44	0,45	0,45	0,02	0,43	0,44	0,44 ^a	0,02	0,44	0,44	0,45	0,02
<i>Cr</i>	122	117	110 ^a	14	117	113	100 ^a	10	120	120	96 ^a	12	119	120	84 ^a	12	119	119	96 ^a	11	119	119	111	12
<i>Mn</i>	0,11	0,10	0,07 ^a	0,05	0,12	0,11	0,11	0,05	0,14	0,13	0,13	0,06	0,13	0,13	0,13	0,05	0,13	0,13	0,13	0,05	0,13	0,13	0,13	0,05
<i>Fe</i>	5,50	5,49	5,15 ^a	0,33	5,72	5,44	5,17 ^a	0,70	5,82	5,69	5,43 ^a	0,60	5,93	5,74	5,32 ^a	0,75	5,78	5,61	5,54 ^a	0,64	5,85	5,70	5,54	0,70
<i>Ni</i>	44	43	39 ^a	4	42	43	28 ^a	5	45	45	37 ^a	4	43	43	29 ^a	5	44	44	43	4	43	43	42 ^a	5
<i>Cu</i>	74	74	67 ^a	3	72	72	58 ^a	5	74	74	68	5	73	74	68 ^a	6	73	73	68	5	73	74	68 ^a	6
<i>Br</i>	241	231	199 ^a	28	240	243	179 ^a	22	252	251	216 ^a	22	252	252	195 ^a	22	247	247	251	23	249	250	251	22
<i>Zn</i>	249	243	217 ^a	25	260	256	208 ^a	33	244	245	184 ^a	29	250	251	198 ^a	31	250	252	184 ^a	32	250	251	184 ^a	31
<i>Rb</i>	146	145	134 ^a	9	144	146	122 ^a	9	148	149	155	9	144	145	113 ^a	10	146	148	155	9	145	146	137 ^a	10
<i>Sr</i>	108	106	101 ^a	9	106	106	101	4	105	105	93 ^a	6	105	105	84 ^a	5	106	105	101	5	105	105	101	5
<i>Zr</i>	124	126	111 ^a	8	120	119	101 ^a	8	123	124	100 ^a	9	34	34	21 ^a	3	122	121	100 ^a	9	120	120	120	9
<i>Pb</i>	46	43	40 ^a	6	43	43	34 ^a	5	46	47	33 ^a	7	119	120	86 ^a	9	45	44	33 ^a	7	44	42	43 ^a	6

* excluindo a amostra E0.

^a múltiplas modas (Mo), sendo indicado o menor valor.

Tabela V. 17 – Coeficiente de Variação (CV) da distribuição dos parâmetros sedimentológicos e geoquímicos dos sedimentos do alto sapal da Carrasqueira, considerando seis esquemas de amostragem ao longo de CAR-M.

Parâmetro	CV (%)					
	n=9	n=25	n=35*	n=60	n=60*	n=120*
Fracção Fina	3	2	3	5	3	4
MO	14	14	15	13	14	14
Al	4	4	4	4	4	5
Si	4	4	4	4	4	4
S	7	11	8	13	10	12
Cl	20	26	40	35	35	36
K	5	4	4	4	4	5
Ca	16	7	11	8	9	9
Ti	4	4	4	5	4	5
Cr	11	8	10	10	10	10
Mn	44	41	40	40	41	41
Fe	6	12	10	13	11	12
Ni	8	12	9	12	10	11
Cu	4	7	7	8	7	8
Br	12	9	9	9	9	9
Zn	10	13	12	13	13	13
Rb	6	6	6	7	6	7
Sr	8	4	6	5	5	5
Zr	7	7	8	8	7	8
Pb	12	13	15	10	15	13

*excluindo a amostra E0

Tabela V. 18 – Medidas de forma – assimetria (As) e curtose (C), da distribuição dos parâmetros sedimentológicos e geoquímicos dos sedimentos do alto sapal da Carrasqueira, considerando seis esquemas de amostragem ao longo de CAR-M (*excluindo a amostra E0).

Parâmetro	n=9		n=25		n=35*		n=60		n=60*		n=120*	
	As	C	As	C	As	C	As	C	As	C	As	C
Fracção Fina	0,009	-0,794	0,364	0,007	0,037	-0,220	-1,195	1,736	0,204	-0,021	-0,945	2,101
MO	0,923	1,454	0,552	-0,783	0,326	-0,741	0,477	-0,099	0,398	-0,775	0,439	-0,502
pH	-0,371	-1,305	0,382	-0,234	0,011	-0,667	0,107	-0,223	0,127	-0,373	0,116	-0,338
Al	0,443	2,597	-1,232	2,912	-0,448	-0,373	-0,826	0,439	-0,856	1,677	-0,396	0,158
Si	-0,040	0,777	-0,589	1,182	-0,445	0,288	-0,805	0,458	-0,611	0,887	-0,602	0,373
S	-0,320	-1,004	-0,462	0,112	0,674	0,118	0,875	0,214	0,302	-0,362	0,533	-0,219
Cl	0,547	-0,936	0,218	-0,114	2,117	5,448	1,207	1,397	1,205	1,921	1,212	1,623
K	-0,262	-1,069	-0,736	2,033	-0,654	0,053	-0,938	1,588	-0,727	1,069	-0,558	0,729
Ca	1,825	3,730	0,556	0,556	1,865	5,605	-0,185	1,716	1,775	6,165	1,189	5,464
Ti	0,311	0,314	0,014	1,504	-1,031	1,020	-0,692	1,019	-0,493	0,144	-0,451	0,407
Cr	1,328	1,569	0,857	0,397	0,308	0,620	-0,184	1,311	0,527	0,524	0,146	0,841
Mn	1,302	1,380	0,803	0,410	0,365	-0,748	1,184	2,469	0,534	-0,484	0,743	0,720
Fe	0,839	0,203	1,889	3,659	1,606	3,885	1,774	4,790	1,670	3,248	1,747	4,290
Ni	0,915	0,014	-1,032	1,101	-0,200	-0,820	-0,879	0,632	-0,811	1,048	-0,867	0,816
Cu	-1,588	3,622	-0,740	0,919	0,052	-0,684	-0,878	0,787	-0,208	0,134	-0,578	0,450
Br	0,062	-1,216	-0,714	1,135	0,392	-0,151	-0,211	0,496	-0,092	0,759	-0,156	0,529
Zn	1,320	2,541	0,349	-1,069	-0,055	0,041	0,536	0,982	0,216	-0,252	0,369	0,285
Rb	0,944	1,431	-0,797	0,208	-0,771	-0,204	-0,702	1,697	-0,747	-0,039	-0,750	1,075
Sr	2,511	6,943	0,491	0,337	1,735	6,265	-1,074	4,705	1,558	6,403	0,196	5,552
Zr	-0,044	-0,232	0,018	1,903	-0,370	0,727	-0,882	2,751	-0,170	0,737	-0,464	1,153
Pb	0,435	-1,857	0,581	0,722	-0,290	-1,236	-0,754	1,426	0,112	-1,046	0,435	-0,308

V.5.C.2. Avaliação da variabilidade associada ao procedimento analítico

A precisão e a exactidão da análise geoquímica das 121 amostras de sedimento que constituem a malha CAR-M foram estimadas a partir de 10 análises à composição elementar dos Materiais Internacionais de Referência SRM2704 (Buffalo River Sediment) e SRM1646 (Estuarine Sediment) do NIST (ver Capítulo III). Apesar da análise geoquímica, desde a preparação das pastilhas para análise por EDXRF até à obtenção dos resultados finais, ter sido executada por dois operadores, os resultados produzidos apresentam uma precisão similar (Figura V. 81 e 82), tendo-se obtido uma precisão, fornecida pelo CV, de $\leq 5,5\%$ para o SRM2704 e de $\leq 7,6\%$ (excepto para o Pb (16%)) para o SRM1646. Quanto à exactidão do procedimento analítico, esta é melhor que 7 e 11%, relativamente a cada material de referência certificado; excepção para o K e o Cu que relativamente ao SRM1646 exibem um erro superior a 20%, o que se deve ao facto de o teor em K ser um valor recomendado e o teor de Cu se encontrar abaixo do limite de quantificação do método de análise aplicado (Figura V. 81 e 82).

V.5.C.3. Avaliação da variabilidade espacial à escala métrica e estimativa do erro de campo

A variabilidade total dos parâmetros sedimentológicos e geoquímicos para cada conjunto de dados pode ser expressa pelo respectivo CV (determinado com recurso ao valor médio e desvio padrão). Através da análise da tabela V. 17 constata-se que o elemento que apresenta maior dispersão é o Mn (40 – 44 %), seguido do Cl (20 – 40 %) que apresenta um intervalo de variação mais amplo para este parâmetro estatístico. Para as restantes variáveis, o CV nunca excede os 16 %, sendo as variáveis associadas à textura do sedimento – fracção fina, Al e Si, aquelas que apresentam menor dispersão em todos os esquemas de amostragem ($CV \leq 5\%$). Relativamente aos metais vestigiais analisados, em todos os esquemas de amostragem, é o Cu que exhibe menor variabilidade (CV de 4 a 8 %) e o Zn e o Pb tendem a surgir com uma maior variabilidade (CV de 10 a 13 % e 10 a 15 %, respectivamente); o Cr (8 – 11 %) e o Ni (8 – 12 %) exibem coeficientes de variação intermédios e semelhantes entre si (Tabela V. 17 e 19).

Relativamente aos metais vestigiais, é comum a assunção de que um dos principais factores que determina a sua concentração em sedimentos intermareais é a superfície específica das partículas individuais, e por consequente existe o pressuposto generalizado de que tendem a estar associados à fracção fina do sedimento (partículas da dimensão das argilas e siltes ($< 63 \mu\text{m}$)) (Ackermann, 1980; Ackermann *et al.*, 1983; Kramer, 1986; Araújo *et al.*, 1988; Klamer *et al.*, 1990); por sua vez, a fracção arenosa e/ou o conteúdo em carbonato de cálcio do sedimento diluem as concentrações desses elementos na amostra em análise, uma vez que apresentam baixas concentrações em metais vestigiais e são pouco reactivos (embora o estudo de Otero *et al.* (2013) recomende que a fracção correspondente a areias finas não deva ser desconsiderada em estudos de cariz geoquímico e ambiental). Assim sendo, a variabilidade espacial dos metais poder ser substancialmente reduzida através da análise da fracção

fina do sedimento, de modo a mitigar os efeitos texturais e deste modo minorar a dita *variabilidade de campo* (Birch *et al.*, 2001a; Birch *et al.*, 2001b). Um estudo relativo à variabilidade espacial a pequena escala, que incidiu sobre diferentes ambientes deposicionais de New South Wales (Austrália), demonstrou que a *variabilidade de campo* dos metais Cu, Cr, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn se encontra relacionada com a energia do ambiente e o tipo de ambiente sedimentar; indicando que para conjuntos de dados granulometricamente normalizados relativos a ambientes marinhos e zonas deposicionais de um estuário (os ambientes sedimentares aquáticos mais uniformes) a variabilidade total é menor comparativamente a áreas dinâmicas do estuário ou a sistemas fluviais (Birch *et al.*, 2001b).

No presente estudo os sedimentos amostrados correspondem essencialmente a vasas com elevados teores em M.O., caracterizadas pela inexistência de uma componente arenosa (partículas de dimensão superior a 63 µm) minerogénica (e.g. grãos de quartzo) relevante; consequentemente, a normalização textural dos elementos analisados, com recurso ao Al, não devolveu uma redução significativa no valor da variância total. A variabilidade total do Cu, Fe e Ni nos sedimentos do alto sapal da Carrasqueira, considerando um esquema de amostragem composto por 120 amostras, é semelhante à estimada para a fracção <63 µm de sedimentos provenientes de ambientes deposicionais de New South Wales (Austrália) (Tabela V. 19), sendo o dobro no caso do Cr, Pb e Zn, que exibem coeficientes de variação que se aproximam dos resultados obtidos para as zonas estuarinas dinâmicas da mesma área de estudo (12, 12 e 9, respectivamente) (Birch *et al.*, 2001b). Por sua vez, o Mn com variância de 41 % apresenta um coeficiente de variação igual ao obtido em rios do SE australiano (Birch *et al.*, 2000; Birch *et al.*, 2001b); o facto de este elemento exibir uma maior variabilidade em múltiplos estudos prende-se possivelmente à sua dependência relativamente às condições redox vigentes.

Considerando a variabilidade associada ao procedimento laboratorial, é possível obter uma aproximação do designado *erro de campo* (Krumgalz *et al.*, 1989), que oferece uma estimativa grosseira da variabilidade inerente da distribuição do parâmetro sedimentológico ou geoquímico em análise em CAR-M. Removendo o valor da precisão da técnica analítica aplicada fornecido pela análise do material de referência certificado SRM2704 (ver Capítulo III), devido a ser aquele que possui maior número de concentrações elementares certificadas, verifica-se que o Mn é o elemento químico que exibe maior variabilidade campo (CV de 36 a 40 %); o Al aparenta uma distribuição homogénea ao longo de CAR-M (CV ≤ 0,8 %; excepto para o esquema de amostragem composto por 120 amostras, que exibe uma variabilidade de campo de 1,4 %). Para os restantes elementos analisados, a variabilidade de campo não excede os 11 – 13 %; porém, este parâmetro não foi determinado para o Cl e o Br devido a não existir para nenhum destes elementos um valor de concentração certificada, e apesar de existir um valor de concentração não certificado para o Br (7 mg kg⁻¹) este é inferior ao limite de detecção da técnica analítica aplicada.

Entre os metais vestigiais analisados, o Zn e o Pb tendem a exibir uma maior variabilidade de campo, correspondendo a coeficientes de variação de 9 – 12 e 7 – 11%, respectivamente. Os coeficientes de variação que caracterizam a variabilidade de campo do Cr, Ni e Cu são semelhantes ($CV_{Cr} = 3 - 6 \%$, $CV_{Ni} = 5 - 8 \%$ e $CV_{Cu} = 3 - 7 \%$), porque embora os dois primeiros metais apresentem uma variabilidade total superior àquela apresentada pelo Cu, também exibem uma maior variabilidade analítica.

Por sua vez, a variabilidade de campo encontra-se provavelmente bem relacionada com a variabilidade da concentração dos materiais não-reactivos que compõe o sedimento, ou seja, a fracção arenosa na análise total do sedimento e a fracção siltosa em estudos com normalização granulométrica (Birch *et al.*, 2000; Birch *et al.*, 2001a; Birch *et al.*, 2001b). Como já foi referido, os sedimentos que constituem CAR-M são vasas com elevados teores em M.O., cuja fracção grosseira é predominantemente composta por raízes da vegetação colonizadora contemporânea à amostragem e que contribui para que a fracção $<63 \mu m$ apresente uma variabilidade total de 2 a 5 %; contudo, considerando que na área definida pela malha CAR-M a composição mineralógica é uniforme, especialmente em relação aos minerais de argila, não ocorrem alterações na capacidade de troca iónica da fracção $<63 \mu m$ que deste modo não contribui substancialmente para a variabilidade de campo. Tal facto é apoiado pelo valor da variância de campo do Al, o elemento principal na composição dos aluminossilicatos (e.g. minerais de argila) que compõe a fracção fina do sedimento, que não excede 1,5 %; porém, se considerarmos o Si como representativo da fracção siltosa do sedimento (partículas de dimensão entre 2 e $63 \mu m$), a variabilidade de campo do alto sapal da Carrasqueira corresponde, independentemente do esquema de amostragem, a $\sim 3 \%$.

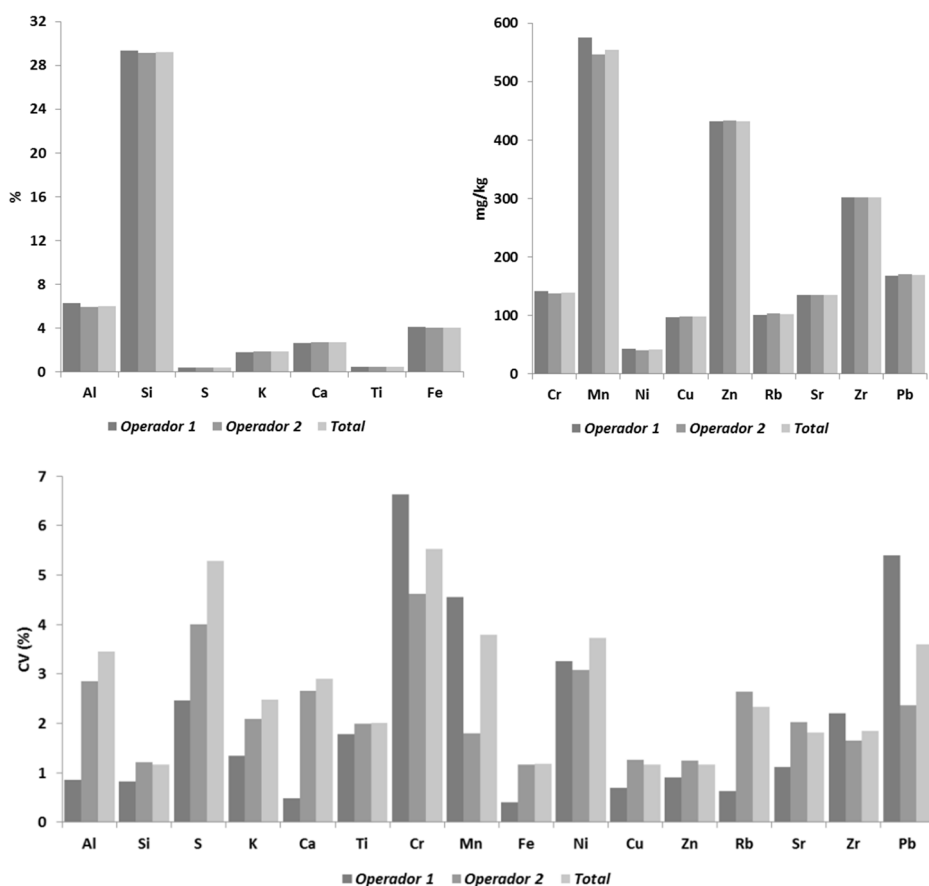
V.5.C.4. Validação estatística da ocorrência de variabilidade espacial à escala métrica

De modo a determinar se a variabilidade espacial calculada para cada parâmetro sedimentológico e geoquímico analisado nos sedimentos recolhidos ao longo da malha CAR-M é estatisticamente significativa, procedeu-se à aplicação de testes estatísticos, para assim averiguar se os valores obtidos para cada parâmetro (i.e. variável) analisado são, ou não, semelhantes ao longo da área amostrada.

Previamente à selecção do teste estatístico a aplicar, para cada esquema de amostragem, os 21 parâmetros sedimentológicos e geoquímicos em estudo foram testados quanto à sua normalidade através do Teste de Shapiro-Wilk, com recurso ao *software* estatístico IBM SPSS, verificando-se que com o aumento do número de amostras analisadas diminui o número de variáveis cuja distribuição é aparentemente normal (Tabela V. 20). Enquanto para os três esquemas com maior número de amostras ($n = 120$, 60^* e 60) se observa que mais de 50 % dos parâmetros estudados não apresentam uma distribuição gaussiana, para os restantes esquemas de amostragem menos de um terço das variáveis é que não apresenta uma distribuição gaussiana.

Tabela V. 19 – Variabilidade espacial à escala métrica do alto sapal da Carrasqueira, comparativamente a ambientes deposicionais do NSW da Austrália (^a Birch *et al.*, 2001).

TIPO DE AMBIENTE	NÚMERO DE AMOSTRAS	CV (%)						
		Cu	Cr	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
Alto Sapal da Carrasqueira (CAR-M) (Estuário do Sado)	120	8	10	12	41	11	13	13
Ambientes Depositionais Estuarinos de New South Wales (Austrália) (Birch <i>et al.</i> , 2001) ^a	39	7	5	10	12	13	7	6

**Figura V. 81** – Média das concentrações elementares e variância multi-operador obtidas para o material certificado SRM2704.

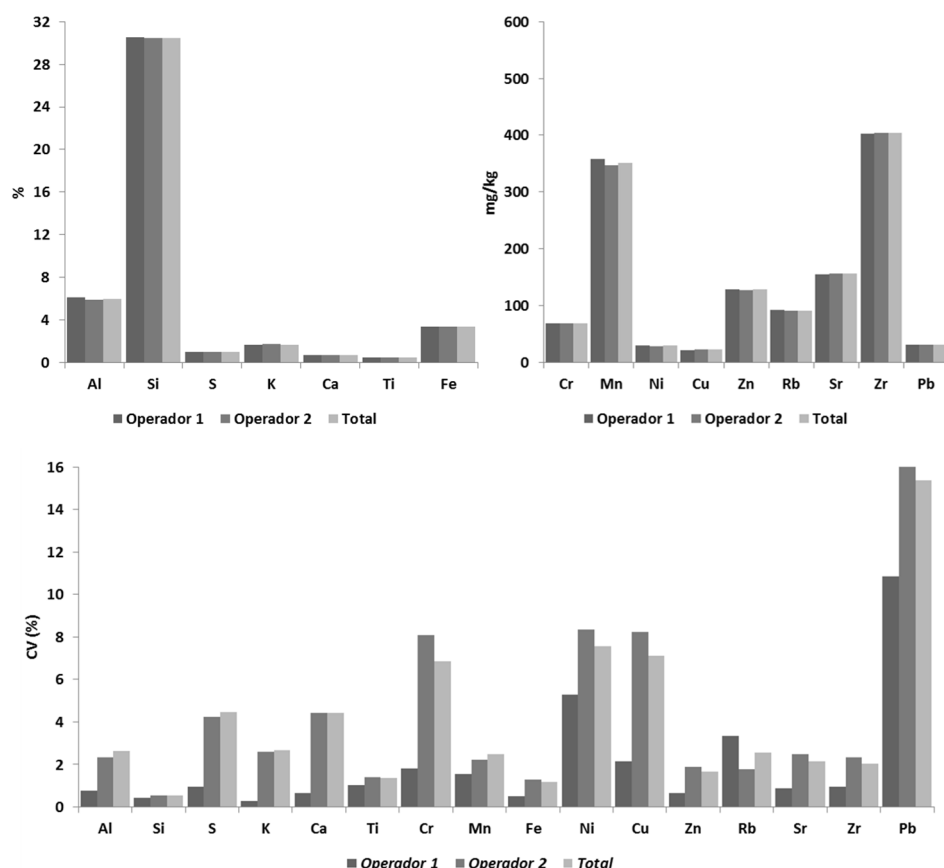


Figura V. 82 - Média das concentrações elementares e variância multi-operador obtidas para o material certificado SRM1646.

Uma vez que não se verificou a normalidade para um número considerável de amostras, seguidamente aplicou-se, com recurso ao *software* estatístico IBM SPSS, o teste Kruskal-Wallis (Tabela V. 21). Este teste não paramétrico atesta a igualdade da tendência central entre mais de dois grupos; ou seja, verifica se a medida de tendência central (média) de cada grupo, no presente caso definido por uma fila ou uma linha da malha de amostragem, é idêntica ou não. Este teste indica que, para uma amostragem composta por 9 amostras, os 21 parâmetros analisados não exibem diferenças estatisticamente significativas ao longo das duas direcções ortogonais principais. Para os restantes modelos de amostragem, existem entre 1 a 6 parâmetros que apresentam médias distintas entre filas ou linhas da malha de amostragem, o que corresponde a 5 e 29 % do total dos parâmetros analisados, respectivamente. O número total de parâmetros distintos cuja média apresenta diferenças estatisticamente significativas varia entre 0 ($n = 9$) e 10 ($n = 120$), neste último caso correspondendo a praticamente metade do número de variáveis testadas (Tabela V. 21). Contudo, independentemente da malha de amostragem, da totalidade de parâmetros estudados, existem 14 e 13 variáveis que nunca apresentam diferenças estatisticamente significativas ao longo da fila e da linha, respectivamente. Das 21 variáveis em estudo, as 8 que apresentam sempre uma distribuição cuja média é idêntica independentemente da direcção ortogonal principal são a fracção fina, Al, Si, K, Ca, Ti, Rb e Sr. Ou seja, os parâmetros sedimentológicos/ elementos

químicos que estão associados à componente minerogénica (aluminossilicatos). Por exemplo, embora o Ca apresente na área definida pela malha CAR-M uma variabilidade total de 9 a 16%, sendo mais elevada para o esquema de amostragem composto por somente 9 amostras, esta não é estatisticamente significativa.

Considerando o esquema de amostragem com 120 amostras, a aplicação do Teste de Kruskal-Wallis, ao conjunto de dados geoquímicos após normalização com o Al e a MO (Tabela V. 22), indica que: 1) cerca de 67 e 72 % das 18 variáveis geoquímicas analisadas apresentam respectivamente valores estatisticamente homogéneos independentemente da direcção ortogonal; 2) a distribuição do Br está associada à fracção aluminossilicatada do sedimento; e 3) a distribuição do Ni, Zn e Zr está associada ao teor em MO do sedimento, embora a variação do Ni também esteja associado ao teor em Al. Deste modo pode-se dizer que 78 % dos 18 elementos geoquímicos analisados apresentam valores estatisticamente homogéneos ao longo de ambas as direcções ortogonais, sendo o S, Cl, e Fe parâmetros estatisticamente sensíveis à longitude da fila de amostragem, enquanto somente o Mn é estatisticamente sensível à latitude da linha de amostragem.

Pressupondo que ao longo do Sapal da Carrasqueira não existe uma variação sazonal das concentrações dos elementos presentes na tabela V. 23, verifica-se que as duas amostras colhidas no alto sapal do perfil CAR-S, em duas estações do ano distintas, exibem para os seis elementos concentrações compreendidas no intervalo de concentrações em que ocorrem em CAR-M, com excepção para as concentrações em Ni, Zn e Cu da amostra recolhida no Outono de 2005 que excedem o limite superior do respectivo intervalo de concentrações em CAR-M.

Uma vez que ambas as amostras que representam o alto sapal no perfil CAR-S são vasas (Si = 21 %, Al = 6,6 %) com elevados teores em MO (31,5 e 21,8 %, respectivamente), devido à presença de uma grande quantidade de raízes da vegetação colonizadora que são contabilizadas como partículas grosseiras (i.e. dimensão > 63 μm), após a normalização das concentrações elementares com recurso ao Al, como elemento normalizador, o Cr aparenta estar presente em maior proporção nas amostras recolhidas no alto sapal do perfil CAR-S enquanto o Zn continua a aparentar estar presente em maior proporção na amostra recolhida em Outubro de 2005 no alto sapal do perfil CAR-S (Tabela V. 24). Contudo, se a normalização for efectuada com recurso à M.O., os seis elementos aparentam ocorrer no alto sapal do perfil CAR-S numa proporção que é compatível com a variação que se observa em CAR-M (Tabela V. 25).

Tabela V. 20 – Avaliação da normalidade da distribuição de 21 parâmetros sedimentológicos e geoquímicos relativamente a diferentes esquemas de amostragem em CAR-M com recurso ao teste de Shapiro-Wilk, considerando um intervalo de significância de 95% e um nível de significância de 0,05.

TESTE SHAPIRO-WILK	DISTRIBUIÇÃO GAUSSIANA
n=9	Todas as variáveis, excepto Ca e Sr
n=25	Todas as variáveis, excepto Al, Fe, Ni e Zr
n=35*	Todas as variáveis, excepto Cl, Ca, Ti, Fe, Rb, Sr e Pb
n=60	M.O., pH, Ca, Cr, Zn, Br e Zr
n=60*	F.G., pH, Si, Cr, Cu, Zn, Br, Zr e Pb
n=120*	MO, pH, S, Cl, Fe e Br

Tabela V. 21 – Avaliação da variação de 21 parâmetros sedimentológicos e geoquímicos ao longo das principais direcções ortogonais de CAR-M, relativamente a diferentes esquemas de amostragem, com recurso ao teste não paramétrico de Kruskal-Wallis, considerando um intervalo de significância de 95% e um nível de significância de 0,05.

TESTE KRUSKAL-WALLIS	PARÂMETROS COM MÉDIAS DISTINTAS					
	n = 9	n = 25	n = 35*	n = 60	n = 60*	n = 120*
Fila	-	MO, pH, Fe e Pb	Cl	S, Cl e Fe	pH, S, Cl e Fe	MO, pH, S, Cl, Fe e Br
Linha	-	Cu, Zn e Zr	Cr	S, Mn, Fe, Zn e Zr	Zn	Mn, Ni, Zn e Zr
# Total	0	7	2	6	5	10

*excluindo a amostra E0

Tabela V. 22 – Avaliação da variação de 18 parâmetros geoquímicos, após normalização com o Al e a MO, ao longo das principais direcções ortogonais de CAR-M, relativamente ao esquema de amostragem de 120 amostras, com recurso ao teste não paramétrico de Kruskal-Wallis, para um intervalo de significância de 95% e um nível de significância de 0,05.

TESTE KRUSKAL-WALLIS	PARÂMETROS COM MÉDIAS DISTINTAS	
	Normalização com o Al	Normalização com a MO
Fila	S, Cl e Fe	S, Cl, Fe e Br
Linha	Mn, Zn, Zr	Mn
# Total	6	5

Tabela V. 23 – Concentrações elementares de metais vestigiais nos sedimentos superficiais de alto sapal do perfil CAR-S e da malha CAR-M.

AMOSTRAGEM		CONCENTRAÇÕES ELEMENTARES (mg kg ⁻¹)					
		Cr	Mn	Ni	Cu	Zn	Pb
Perfil CAR-S	Outono 2005	101	1300	54	86	417	56
	Primavera 2006	115	500	47	83	252	51
Malha CAR-M (excluindo E0)		84 - 152	100 - 3100	29 - 51	57 - 85	179 - 311	30 - 57

Tabela V. 24 – Comparação das concentrações elementares de metais vestigiais, normalizados relativamente ao teor em alumínio (Al), nos sedimentos superficiais do perfil CAR-S e da malha CAR-M.

AMOSTRAGEM		CONCENTRAÇÕES AL-NORMALIZADAS ($\times 10^{-4}$)					
		Cr	Mn	Ni	Cu	Zn	Pb
Perfil CAR-S	Outono 2005	15	197	8	13	59	9
	Primavera 2006	18	76	7	13	43	8
Malha CAR-M (excluindo E0)		11 - 12	15 - 412	4 - 7	8 - 13	27 - 44	4 - 9

Tabela V. 25 – Comparação das concentrações elementares de metais vestigiais, normalizados relativamente ao teor em matéria orgânica (MO), nos sedimentos superficiais do perfil CAR-S e da malha CAR-M.

AMOSTRAGEM		CONCENTRAÇÕES MO-NORMALIZADAS ($\times 10^{-4}$)					
		Cr	Mn	Ni	Cu	Zn	Pb
Perfil CAR-S	Outono 2005	3	41	2	3	13	2
	Primavera 2006	5	23	2	3	12	2
Malha CAR-M (excluindo E0)		4 - 10	5 - 153	1 - 4	2 - 5	9 - 19	2 - 3

V.6. CONCLUSÕES

Os sedimentos superficiais amostrados ao longo de perfis longitudinais ao domínio intermareal do Sapal de Alcácer do Sal, Carrasqueira e Faralhão são de um modo geral vasosos, sendo maioritariamente os siltes finos (4 – 8 μm) a classe modal da fracção fina (<63 μm), com elevados níveis de matéria orgânica (>10 %) e tendencialmente sem a presença de carbonato de cálcio. Estes sedimentos possuem um carácter subácido a subalcalino, à excepção dos sedimentos amostrados ao longo de ALC-S na Primavera de 2006 que são hiperácidos a subácidos, e o seu teor em água excede os 100 %. Os sedimentos do Sapal da Malha da Costa são essencialmente arenosos, com uma fracção grosseira maioritariamente constituída por areias médias bem a muito bem calibradas, devido à sua proximidade à margem interior da restinga de Tróia, caracterizados por teores em matéria orgânica geralmente inferiores a 10 %, e pela ausência de carbonato de cálcio. De um modo geral são sedimentos neutros a subalcalinos, embora pontualmente na Primavera de 2006 apresentassem um carácter hiperácido, e com um teor em água inferior a 66 %. Todas as amostras analisadas correspondem a sedimentos depositados em ambientes de elevado hidrodinamismo (Classe III e IV). A textura dos sedimentos superficiais do Sapal da Malha da Costa, que se desenvolve na margem interna da restinga de Tróia, é localmente influenciada pelo material que constitui este corpo arenoso, enquanto os sedimentos que formam as restantes áreas interamareais são essencialmente de granulometria fina e constituídos por material resultante da erosão das litologias aflorantes na bacia hidrográfica.

A textura dos sedimentos reflecte-se no teor em Al e Si (sedimentos vasosos – Al: ~6 – 9 % e Si: ~26 – 29 %, sedimentos arenosos – Al: ~2 – 6 % e Si: ≥30 %), e consequentemente nos teores em K e Ti que mimetizam o comportamento do Al. O comportamento do Mn e do Fe é variável, o que se deve a serem elementos influenciados pelas condições redox do ambiente. O Ca surge nos sedimentos em teores baixos, reflectindo de um modo geral a ausência de carbonato de cálcio; valores mais elevados deste elemento e consequentemente em Sr, devido à similaridade do comportamento químico, estão associados à ocorrência de fragmentos de bioclastos de bivalves ou de pequenos gastrópodes. A presença de elementos indicadores de salinidade (S, Cl e Br) nos sedimentos intermareais apontam para a influência marinha das águas que os imergem; porém, estes elementos não exibem um comportamento idêntico ao longo do domínio intermareal.

Os teores dos seguintes metais – Cr, Ni, Cu, Zn e Pb são claramente influenciados pela textura, e após normalização geoquímica, com o Al como normalizador, para mitigar o efeito textural, observam-se diferenças nos conteúdos destes metais nos sedimentos superficiais das diferentes áreas intermareais, destacando-se os elevados valores de Zn no Sapal de Alcácer do Sal comparativamente aos valores obtidos nos sedimentos do estuário inferior, onde os sedimentos exibem conteúdos mais elevados em Cr e Pb. Estas observações vão de encontro a outros estudos que apontam para a existência de duas fontes de metais para os sedimentos do Estuário do Sado – os coutos mineiros existentes na bacia hidrográfica e os efluentes domésticos e industriais que se concentram na margem direita do estuário inferior.

Os sedimentos apresentam graus de contaminação variável, e que assumem valores distintos consoante se aplicam valores de fundo geoquímico locais/regionais ou o valor de referência *average shale* na determinação dos factores de enriquecimento. Tendo em conta o respectivo valor de fundo geoquímico, os sedimentos superficiais do Sapal de Alcácer do Sal não se encontram contaminados nos cinco metais, enquanto em geral os sedimentos superficiais amostrados nas principais áreas intermareais do estuário inferior se encontram contaminados em Cu, Zn e Pb. O uso do *average shale* como material de referência para averiguar o grau de enriquecimento dos sedimentos relativamente aos metais em estudo, conduziu à subestimação e sobrestimação dos Factores de Enriquecimento, verificando-se por exemplo que nos sedimentos superficiais do Sapal de Alcácer do Sal existiria um enriquecimento mínimo a moderado em Cu e Pb e um enriquecimento significativo em Zn. De acordo com o DC-DR 141 (1995/21) que estabelece a classificação do material dragado em função do grau de contaminação, verifica-se que os sedimentos vasosos são essencialmente considerados material dragado *ligeiramente contaminado* (Classe 3) devido ao teor em Cr, enquanto os sedimentos arenosos são classificados como *material dragado limpo* (Classe 1) ou *com contaminação vestigiária* (Classe 2).

Os sedimentos do alto sapal da Carrasqueira são vasas orgânicas essencialmente neutras, com fibras orgânicas grosseiras e raízes da vegetação halófita colonizadora do alto sapal responsáveis pelos elevados teores em matéria orgânica (15 a 25 %).

A homogeneidade textural e composicional traduz-se em pequenos intervalos de concentração de elementos litogénicos/biogénicos como o Al, Si, K, Ti, Rb, Zr, Ca e Sr que maioritariamente exibem baixos coeficientes de variação ao longo da malha CAR-M. O Fe e o Mn, que podem ocorrer em diferentes estados de oxidação, surgem em intervalos mais amplos. Também os elementos indicadores de salinidade tendem a ocorrer em maiores intervalos de concentração devido à sua presença nos sedimentos ser influenciada pela propagação da maré ao longo da superfície do alto sapal. Pelos motivos mencionados, o Mn e o Cl são os elementos que exibem os coeficientes de variação mais elevados. Os metais ocorrem nos sedimentos em concentrações vestigiais na seguinte ordem $Ni \sim Pb < Cu < Cr < Zn$, e o teor máximo em Cu e Zn resulta de contaminação local devido à presença de uma tampa de um recipiente de tinta. Estes sedimentos apresentam um enriquecimento mínimo a moderado em Cu, Zn e Pb com base no valor de fundo geoquímico estabelecido para o estuário inferior, sendo que os resultados obtidos para o Cu e para o Zn são congruentes com os teores elementares que caracterizam as litologias aflorantes na bacia hidrográfica. Segundo a classificação de materiais dragados de acordo com grau de contaminação estabelecida no DC-DR 141, 1995/21, e com base em apenas cinco metais, esta área é composta maioritariamente por material dragado ligeiramente contaminado (*Classe 3*), essencialmente devido ao teor em Cr.

Do ponto de vista estatístico verifica-se, através do estudo dos sedimentos superficiais amostrado ao longo dos quatro perfis – ALC-S, FAR-S, CAR-S e TRO-S, estabelecidos No raso de maré e sapal das principais áreas intermareais do Estuário do Sado, que ao longo deste sistema estuarino ocorre variabilidade espacial das características sedimentológicas e geoquímicas dos sedimentos superficiais intermareais, e para alguns parâmetros a ocorrência de sazonalidade, com especial destaque para o pH que exhibe valores mais baixos nos sedimentos amostrados na Primavera de 2006. Porém, o estudo da variabilidade à escala métrica efectuado no alto sapal da Carrasqueira indica que, para diferentes esquemas de amostragem, embora no geral a média dos parâmetros sedimentológicos e geoquímicos analisados seja idêntica, entre filas ou linhas da malha de amostragem não existem diferenças significativas para uma amostragem composta por 9 amostras, mas para os restantes modelos 10 a 48 % dos parâmetros analisados são distintos. Entre os 14 e 13 parâmetros sedimentológicos e geoquímicos que nunca apresentam diferenças estatisticamente significativas ao longo da fila e da linha, respectivamente, a fracção fina, o Al, o Si, o K, o Ca, o Ti, o Rb e o Sr são aqueles que não exibem variabilidade espacial em nenhuma das direcções ortogonais principais, estando associados à componente minerogénica do sedimento. Para o esquema de amostragem com 120 amostras existe variabilidade à escala métrica dos valores de M.O., pH, S, Cl, Fe e Br, entre filas, e de Mn, Ni, Zn e Zr, entre linhas. Para o mesmo esquema de amostragem, após a normalização dos dados geoquímicos com recurso ao Al e à M.O. como normalizadores, existe um incremento dos parâmetros que exibem valores estatisticamente homogéneos independentemente da direcção ortogonal, constantando-se que a distribuição do Br está associada à fracção aluminossilicatada do sedimento e a distribuição do Ni, Zn e

Zr está associada ao teor em MO do sedimento (apesar da variação do Ni também ser controlada pela fracção aluminossilicatada). Consequentemente, entre os 18 elementos geoquímicos analisados, 22 % não exibem homogeneidade espacial (excluindo os que são controlados pela textura e composição dos sedimentos); verifica-se que o S, Cl, e Fe são estatisticamente sensíveis à longitude da fila de amostragem, enquanto somente o Mn é estatisticamente sensível à latitude da linha de amostragem. Ou seja, os parâmetros que exibem variabilidade espacial à escala métrica são aqueles cujo comportamento depende directa ou indirectamente do nível da maré e das condições de oxi-redução do meio ambiente. Os resultados obtidos apontam para a necessidade de alguma cautela na escolha do esquema de amostragem e na extrapolação dos dados sedimentológicos e geoquímicos obtidos ao longo de um perfil para a caracterização de uma área.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS E ELECTRÓNICAS

- Ackermann, F. (1980). A procedure for correcting the grain size effect in heavy metal analyses of estuarine and coastal sediments. *Environmental Technology Letters*, 1(11), 518–527.
- Ackermann, F.; Bergmann, H. & Schleichert, U. (1983). Monitoring of heavy metals in coastal and estuarine sediments - a question of grain-size: <20 µm versus <60 µm. *Environmental Technology Letters*, 4(7), 317–328.
- Allen, J. (2000). Morphodynamics of Holocene salt marshes: a review sketch from the Atlantic and Southern North Sea coasts of Europe. *Quaternary Science Reviews*, 19(12), 1155–1231.
- Allen, J. R. L. & Pye, K. (1992). Coastal salt marshes: their nature and importance. In: J. R. L. Allen & K. Pye (Eds.), *Saltmarshes: Morphodynamics, Conservation, and Engineering Significance*. Cambridge University Press, 1–18.
- Araújo, M. F. D.; Bernard, P. C. & Van Grieken, R. (1988). Heavy metal contamination in sediments from the Belgian coast and Scheldt estuary. *Marine Pollution Bulletin*, 19(6), 269–273.
- Bakker, J. P. (2012). Restoration of salt marshes. In: J. van Ande & J. Aronson (Eds.), *Restoration Ecology: The New Frontier*. Willey-Blackwell, 248–262.
- Balls, P. W.; Hull, S.; Miller, B. S.; Pirie, J. M. & Proctor, W. (1997). Trace metal in Scottish estuarine and coastal sediments. *Marine Pollution Bulletin*, 34(1), 42–50.
- Best, M.; Massey, A. & Prior, A. (2007). Developing a saltmarsh classification tool for the European water framework directive. *Marine Pollution Bulletin*, 55(1-6), 205–214.
- Birch, G. F.; Robertson, E.; Taylor, S. E. & McConchie, D. M. (2000). The use of sediments to detect human impact on the fluvial system. *Environmental Geology*, 39(9), 1015–1028.
- Birch, G. F.; Taylor, S. E. & Matthai, C. (2001a). Small-scale spatial and temporal variance in the concentration of heavy metals in aquatic sediments: a review and some new concepts. *Environmental Pollution*, 113(3), 357–72.
- Birch, G.; Siaka, M. & Owens, C. (2001b). The source of anthropogenic heavy metals in fluvial sediments of a rural catchment: Coxs River, Australia. *Water, Air, and Soil Pollution*, 126(1/2), 13–35.
- Birch, G.; Shotter, N. & Steetsel, P. (1998). The Environmental Status of Hawkesbury River Sediments. *Australian*

Geographical Studies, 36(1), 37–57.

- Boorman, L. (2003). *Saltmarsh Review: An overview of coastal saltmarshes, their dynamic and sensitivity characteristics for conservation and management*. JNCC Report, No. 334, 114p.
- Bouma, T. J.; van Duren, L. A.; Temmerman, S.; Claverie, T.; Blanco-Garcia, A.; Ysebaert, T. & Herman, P. M. J. (2007). Spatial flow and sedimentation patterns within patches of epibenthic structures: Combining field, flume and modelling experiments. *Continental Shelf Research*, 27(8), 1020–1045.
- Caeiro, S.; Costa, M. H.; Ramos, T. B.; Fernandes, F.; Silveira, N.; Coimbra, A.; Medeiros, G. & Painho, M. (2005). Assessing heavy metal contamination in Sado Estuary sediment: An index analysis approach. *Ecological Indicators*, 5(2), 151–169.
- Cardoso, R. B. S. M. (2008). *Estudo geoquímico e sedimentológico de ambientes estuarinos do litoral português: Lima, Tejo e Mira*. Dissertação de Mestrado, Universidade de Lisboa, 181p.
- Cortesão, C. S. (2002). *Distribuição e reactividade do cádmio, cobre, crómio, níquel e cobalto no Estuário do Sado*. Dissertação de Doutoramento, Universidade de Lisboa, 340p.
- Davidson-Arnott, R.G.D. (2010). *Introduction to Coastal Processes and Geomorphology*. Cambridge University Press, 442p.
- Davidson-Arnott, R.G.D.; van Proosdij, D.; Ollerhead, J. & Schostak, L.E., 2002 Hydrodynamics and sedimentation in saltmarshes: Examples from a macrotidal marsh, Bay of Fundy. *Geomorphology*, 48, 209–231.
- Davis Jr, R. A. & Fitzgerald, D. M. (2004). *Beaches and Coasts*. Wiley-Blackwell, 419pp.
- Despacho Conjunto DDC129/95, de 21 de Junho. *Diário da República nº 141/1995 - II Série*. Ministério do Mar; Ministério do Ambiente e Recursos Naturais.
- Eisma, D. (1998). *Intertidal Deposits: River Mouths, Tidal Flats, and Coastal Lagoons*. CRC Publisher.
- Fatela, F.; Moreno, J.; Moreno, F.; Araújo, M. F.; Valente, T.; Antunes, C.; Taborda, R.; Andrade, C. & Drago, T. (2009). Environmental constraints of foraminiferal assemblages distribution across a brackish tidal marsh (Caminha, NW Portugal). *Marine Micropaleontology*, 70(1-2), 70–88.
- Ferreira, R. M. C. (2007). *Caracterização geoambiental do Sítio da Carrasqueira (Estuário do Sado)*. Dissertação de Mestrado, Universidade de Lisboa, 276p.
- Gao, S. (2009). Geomorphology and sedimentology of tidal flats. In: D. R. Perillo, G.M.E., Wolanski, E., Cahoon & M. M. Brinson (Eds.), *Coastal Wetlands: An Ecosystem Integrated Approach*. Elsevier, 293–316.
- Hwang, H. M.; Green, P. G., & Young, T. M. (2006). Tidal salt marsh sediment in California, USA. Part 1: Occurrence and sources of organic contaminants. *Chemosphere*, 64(8), 1383–1392.
- Klamer, J. C.; Hegeman, W. J. M. & Smedes, F. (1990). Comparison of grain size correction procedures for organic micropollutants and heavy metals in marine sediments. *Hydrobiologia*, 208(3), 213–220.
- Kramer, C. J. M. (1986). Monitoring of abiotic compartments for trace metals: Difficulties, strategies and the use of surveys. *Environmental Monitoring and Assessment*, 7(2), 169–187.
- Krumgalz, B. S.; Fainshtein, G.; Sahler, M., & Gorfunkel, L. (1989). “Field error” related to marine sediment contamination studies. *Marine Pollution Bulletin*, 20(2), 64–69.
- Leonard, L. A. & Luther, M. E. (1995). Flow hydrodynamics in tidal marsh canopies. *Limnology and Oceanography*, 40(8), 1474–1484.
- Long, E. R. (2000). Degraded sediment quality in U.S. estuaries: a review of magnitude and ecological implications. *Ecological Applications*, 10, 338–349.
- Meadows, A.; Meadows, P. S. & McLaughlin, P. (1998). Spatial heterogeneity in an intertidal sedimentary

- environment and its macrobenthic community. *Geological Society: London, Special Publications*, 139(1), 367–388.
- Moreira, M. E. S. A. (1987). Estudo fitogeográfico do ecossistema de sapal do Estuário do Sado. *Finisterra*, XXII(44), 247–296.
- Moreno, J.; Fatela, F.; Andrade, C.; Cascalho, J.; Moreno, F. & Drago, T. (2005). Living foraminiferal assemblages from the Minho and Coura estuaries (Northern Portugal): a stressful environment. *Thalassas*, 21(1), 17–28.
- Neumeier, U. & Amos, C. L. (2006). The influence of vegetation on turbulence and flow velocities in European salt-marshes. *Sedimentology*, 53(2), 259–277.
- Olde Venterink, H.; Vermaat, J. E.; Pronk, M.; Wiegman, F.; van der Lee, G. E. M.; van den Hoorn, M. W.; Higl, L.W.G.B. & Verhoeven, J. T. A. (2006). Importance of sediment deposition and denitrification for nutrient retention in floodplain wetlands. *Applied Vegetation Science*, 9(2), 163–174.
- Olmos, M. A. & Birch, G. F. (2008). Application of sediment-bound heavy metals in studies of estuarine health: a case study of Brisbane Water estuary, New South Wales. *Australian Journal of Earth Sciences*, 55(5), 641–654.
- Otero, X. L.; Huerta-Díaz, M. A.; De La Peña, S. & Ferreira, T. O. (2013). Sand as a relevant fraction in geochemical studies in intertidal environments. *Environmental Monitoring and Assessment*, 185(10), 7945–7959.
- Pasternack, G. B. & Brush, G. S. (2001). Seasonal Variations in Sedimentation and Organic Content in Five Plant Associations on a Chesapeake Bay Tidal Freshwater Delta. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 53(1), 93–106.
- Quevauviller, P.; Lavigne, R., & Cortez, L. (1989). Impact of industrial and mine drainage wastes on the heavy metal distribution in the drainage basin and estuary of the Sado River (Portugal). *Environmental Pollution (Barking, Essex : 1987)*, 59(4),
- Ranwell, D.S. (1972). *Ecology of Salt Marshes and Sand Dunes*. Chapman and Hall, 258p.
- Reed, D. J. (1989). Patterns of sediment deposition in subsiding coastal salt marshes, Terrebonne Bay, Louisiana: The role of winter storms. *Estuaries*, 12(4), 222–227.
- Sánchez, J.; SanLeon, D. & Izco, J. (2001). Primary colonisation of mudflat estuaries by *Spartina maritima* (Curtis) Fernald in Northwest Spain: vegetation structure and sediment accretion. *Aquatic Botany*, 69(1), 15–25.
- US EPA. (1995). *Superfund Program Representative Sampling Guidance* (Vol. Volume 1:).
- Usowicz, B., & Kossowski, J. (2001). Spatial Variation of Soil Moisture and Sampling Strategy 1. In: J. Blahovec & M. Libra (Eds.), *Physical methods in agriculture*, 319–323.
- Valença, M.; Gama, A.; Palma, A. & Oliveira, C. (2012). Metais em sedimentos - 25 anos de monitorização nos estuários do Tejo e Sado e nas rias de Aveiro e Formosa (1985 – 2009). *Actas das 2.as Jornadas de Engenharia Hidrográfica*, 245–248.
- Woodroffe, C. D. (2003). *Coasts: form, processes and evolution*. Cambridge University Press, 623p.
- Zhang, C. (2007). *Fundamentals of environmental sampling and analysis*. John Wiley & Sons, 456p.
- portugalfotografiaaerea.blogspot.pt/

CAPÍTULO VI – Outras aplicações da geoquímica no estudo de ambientes intermareais estuarinos

VI.1. INTRODUÇÃO

Os sedimentos estuarinos resultam essencialmente de uma mistura de materiais resultantes da meteorização de rochas e solos da bacia hidrográfica afluyente e de origem oceânica, e que podem ter contributos de actividade humana. Tal facto gera a possibilidade de uma ampla variabilidade composicional que é responsável por uma assinatura geoquímica elementar e isotópica distinta dos sedimentos que se acumulam em diferentes estuários. As Terras Raras e as razões isotópicas $^{144}\text{Nd}/^{143}\text{Nd}$ e $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ têm vindo a ser aplicadas no estudo de sedimentos de ambientes de transição devido a serem consideradas bons indicadores de proveniência, uma vez que as diversas fontes sedimentares apresentam padrões de Terras Raras e composições isotópicas marcadamente distintas que se reflectem nos sedimentos que se depositam em ambiente estuarino.

As Terras Raras (TR) incluem a série de elementos desde o lantânio (La, Z = 57) ao lutécio (Lu, Z = 71), designada por lantanídeos, conjuntamente com os elementos escândio (Sc, Z = 21) e ítrio (Y, Z = 39). Na presente dissertação o termo Terras Raras restringe-se aos 15 elementos que correspondem à série dos lantanídeos, e que se subdividem em dois grupos - as TR leves (La – Sm) e as TR pesadas (Eu – Lu). Todos estes elementos possuem propriedades químicas semelhantes e ocorrem no estado trivalente; porém, o cério (Ce) e o európio (Eu) também podem surgir em outros estados de oxidação – Ce^{4+} e Eu^{2+} , sendo fraccionados relativamente às restantes TR, o que os torna indicadores sensíveis às condições redox do ambiente deposicional. A extensão do eventual fraccionamento destes elementos pode ser estimada através da anomalia em Ce (Ce/Ce^*) e Eu (Eu/Eu^*), que corresponde à medida entre a abundância de Ce ou Eu determinada e a expectável no seu estado trivalente avaliada relativamente aos seus vizinhos trivalentes; estas anomalias são calculadas respectivamente da seguinte forma:

$$(\text{Ce}/\text{Ce}^*) = \frac{2 \times \text{Ce}_N}{\text{La}_N + \text{Pr}_N} \quad e \quad (\text{Eu}/\text{Eu}^*) = \frac{2 \times \text{Eu}_N}{\text{Sm}_N + \text{Gd}_N},$$

respectivamente. O índice N é indicativo de um valor normalizado; na representação do padrão de TR de um sedimento, é comum a normalização das concentrações obtidas por um valor de referência de modo a facilitar a comparação entre TR nessa mesma amostra. Este procedimento mitiga o aspecto serrilhado dos padrões não-normalizados de TR que resultam da variação da abundância entre TR de número atómico par e ímpar, dando destaque a diferenças de concentrações resultantes de processos geoquímicos. Porém, o fraccionamento destes elementos vestigiais durante os processos exógenos é limitado, devido às TR somente exibirem pequenas diferenças de comportamento químico entre si.

As TR surgem como elementos vestigiais nos principais minerais constituintes das rochas, existindo um enriquecimento relativo em um dos grupos de TR; por exemplo, nos feldspatos e na apatite as TR leves surgem em maior abundância, enquanto as piroxenas e as granadas exibem enriquecimento em TR pesadas (Tripathy *et al.*, 2012). Porém, são amplamente incorporadas em minerais acessórios (e.g.: zircão, apatite, monazite e alanite), podendo estes ser responsáveis por 70 a 90% do conteúdo em TR de algumas rochas (Braun *et al.*, 1993; Ayres & Harris, 1997).

O neodímio (Nd) é uma TR leve que ocorre em diversos minerais silicatados, fosfatados e carbonatados, por substituição de elementos maiores. Possui sete isótopos naturais, dos quais se destacam os isótopos radiogénicos ^{142}Nd e o ^{143}Nd produzidos pelo decaimento dos seguintes isótopos de samário (Sm) - ^{146}Sm (tempo de semi-vida = $1,03 \times 10^8$ anos) e ^{147}Sm (tempo de semi-vida = $1,06 \times 10^{11}$ anos), respectivamente. Porém, dado o seu tempo de semi-vida, o ^{146}Sm encontra-se extinto.

O estrôncio (Sr) é um elemento alcalino-terroso (Grupo II-A) que geralmente surge como constituinte menor na composição dos minerais, porque o ião Sr^{2+} (1,18 Å) ao possuir uma dimensão intermédia entre o Ca^{2+} (1,00 Å) e o K^+ (1,38 Å), é passível de substituir estes dois últimos catiões na estrutura cristalina de diversos minerais como o feldspato potássico, o gesso, a plagioclase e, em especial, a calcite e a dolomite. Dos seus quatro isótopos naturais, que se formaram durante a síntese nuclear primordial - ^{84}Sr (0,56 %), ^{86}Sr (9,86 %), ^{87}Sr (7,00 %) e ^{88}Sr (82,58 %), somente o ^{87}Sr é radiogénico. Este isótopo radiogénico é produzido através do decaimento radioactivo do ^{87}Rb que possui um tempo de semi-vida muito longo de $4,88 \times 10^{10}$ anos (Faure, 1986), e consequentemente a taxa de produção de ^{87}Sr num reservatório é muito baixa (Fritz & Fontes, 1980).

Num determinado contexto geológico, diferentes minerais podem exibir assinaturas isotópicas de Nd ($^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$) e Sr ($^{86}\text{Sr}/^{87}\text{Sr}$) distintas como consequência de diferenças na idade e nos valores iniciais dos rácios elementares Sm/Nd e Rb/Sr, e dos rácios isotópicos $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ e $^{86}\text{Sr}/^{87}\text{Sr}$, respectivamente; porém, estes dois sistemas isotópicos funcionam de forma inversa.

A fraccionação do Sm (1,04 Å) e do Nd (1,08 Å) durante os processos ígneos é limitada devido à similaridade entre os seus raios iónicos e às respectivas propriedades químicas, motivo pelo qual o rácio Sm/Nd dos minerais e rochas terrestres varia num estreito intervalo de valores. Deste modo, durante a cristalização fraccionada de um magma, ocorre um incremento dos seus teores nos minerais que se vão formando, surgindo as maiores concentrações destas TR leves nos feldspatos e na biotite. Devido ao Nd ser ligeiramente mais incompatível que o Sm, ocorre uma diminuição do rácio Sm/Nd no magma residual que conduz à formação de rochas com rácios $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ gradualmente mais baixos; porém, as variações isotópicas em Nd ($^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$) nos sistemas naturais são pequenas (0,510 – 0,514; Best, 2003, *in* Brems *et al.*, 2013), motivo pelo qual são frequentemente expressas em unidades *epsilon* (ϵ) (DePaolo & Wasserburg, 1976). Esta notação providencia uma abordagem conveniente para expressar e avaliar essas pequenas variações, uma vez que representa o desvio relativo do rácio $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ da amostra relativamente ao rácio

$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ actual de um hipotético *Reservatório Condritico Uniforme* (CHUR - *CHondritic Uniform Reservoir*), sendo expressa matematicamente por:

$$\varepsilon_{\text{Nd}} = \left[\frac{(^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_{\text{amostra}}}{(^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_{\text{CHUR}}} - 1 \right] \times 10^4$$

em que o rácio $(^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_{\text{CHUR}}$ é de 0,512638. A maioria das rochas apresenta valores de ε_{Nd} compreendidos entre -20 e +10; mas a crosta continental tende a exibir valores negativos, geralmente inferiores a -3, enquanto um valor positivo se encontra associado à formação de sedimentos a partir de rochas basálticas (Swinden *et al.*, 1997).

O Sr e o Rb têm diferentes propriedades químicas, sendo o Rb mais incompatível que o Sr; apresentam, pois, um comportamento diferente no decorrer de diversos processos geológicos. Aquando da cristalização fraccionada de um líquido magmático, o Sr tende a concentrar-se nos minerais que se vão formando, enquanto o Rb vai permanecendo na fase líquida; deste modo existe um aumento ao longo do tempo do rácio Rb/Sr do magma residual, que vai gerando rochas cujo rácio Rb/Sr vai crescendo com o aumento do grau de diferenciação. Geralmente ocorre um aumento no rácio Rb/Sr dos minerais pela seguinte ordem: plagioclase, hornoblenda, feldspato potássico, biotite e moscovite. Como o Rb (1,52 Å) é um elemento alcalino com propriedades semelhantes ao potássio (K), devido a possuírem a mesma carga iónica e uma pequena diferença entre raios iónicos, é mais abundante em minerais potássicos devido a conseguir substituir o K na estrutura cristalina de minerais como feldspatos, micas e minerais argilosos. Assim sendo, em rochas e minerais com um rácio K/Ca (\sim Rb/Sr) elevado (e.g. biotite, moscovite) irá existir ao longo do tempo uma maior produção de Sr radiogénico (^{87}Sr) e consequentemente rácios $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ mais elevados. A razão isotópica em Sr pode variar desde 0,703, em rochas basálticas recentes, até 0,750, em granitos formados a partir de crosta continental antiga. Porém, as rochas carbonatadas (assim como as conchas/carapaças carbonatadas de organismos marinhos) tendem a exibir uma assinatura isotópica em Sr idêntica à da água do mar; na medida em que o Sr apresenta um longo tempo de residência (5×10^6 anos) nos oceanos comparativamente ao seu tempo de mistura inter-oceânica ($1,5 \times 10^3$ anos), esta assinatura tende a ser muito homogénea ($^{86}\text{Sr}/^{87}\text{Sr} \cong 0,7091$), reflectindo essencialmente o balanço global entre o contributo fluvial de Sr dissolvido proveniente dos continentes e o contributo hidrotermal em Sr das cristas médias oceânicas (Goldstein & Jacobsen, 1987).

As rochas aflorantes estão sujeitas a uma combinação de processos de meteorização física e química. Idealmente, a meteorização física promove a partição da rocha em fragmentos de menores dimensões sem que ocorra a sua alteração química e/ou mineralógica, ou seja preservando a composição geoquímica e mineralógica original da rocha. Contudo, processos de meteorização química podem promover a fraccionação de TR e de outros elementos constituintes dessas rochas e por consequência afectar significativamente os valores de $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ e $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ dos sedimentos que geram. Adicionalmente, durante o transporte fluvial é comum a selecção granulométrica das partículas, o que pode resultar em

diferenças mineralógicas ao longo das diferentes fracções granulométricas, e consequentemente a composição isotópica do sedimento poderá diferir daquela que caracteriza a rocha-mãe.

Uma vez que a fraccionação entre o Sm e o Nd durante a formação dos minerais é significativamente menor que a do par Rb - Sr, os minerais que compõem uma rocha parental tendem a exibir um rácio $^{144}\text{Nd}/^{143}\text{Nd}$ cujo valor é relativamente mais uniforme comparativamente ao rácio $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$. Assim sendo, a eventual ocorrência de dissolução preferencial de minerais específicos durante a meteorização química, pode influenciar a preservação da composição isotópica de Sr e Nd da rocha parental; todavia essa influência tem maior expressão sobre os valores de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ dos sedimentos. No decorrer desse processo exógeno, o Sr é libertado da estrutura cristalina dos minerais, enquanto o Rb tende a ser facilmente adsorvido em minerais de argila, motivo pelo qual o resíduo da meteorização apresenta um rácio Rb/Sr superior ao da rocha-mãe (Tripathy *et al.*, 2012). Por sua vez, o Sm e o Nd, ambos TR, apresentam um comportamento geoquímico similar e são pouco solúveis em água, implicando que de um modo geral exibam um comportamento conservativo durante os processos de meteorização e transporte. Ou seja, tendencialmente não existe fraccionação entre o Sm e o Nd aquando da sua transferência para o registo sedimentar, ocorrendo a preservação quase total da composição isotópica $^{144}\text{Nd}/^{143}\text{Nd}$ da fonte sedimentar.

Considerando que a maioria da variação química resultante da meteorização de rochas aflorantes pode ser expressa através do sistema Al_2O_3 - CaO^* - Na_2O - K_2O (A-CN-K), em que o CaO^* corresponde à concentração de CaO nos silicatos e corrigida relativamente à eventual presença de carbonatos e fosfatos (McLennan, 1993), é possível efectuar uma estimativa quantitativa do grau de alteração química recorrendo ao Índice de Alteração Química (CIA – *Index of Chemical Alteration*; Nesbitt & Young (1982)). Este índice avalia a proporção entre minerais aluminossilicatados secundários (minerais de argila) e é expresso sob a seguinte fórmula matemática:

$$CIA = \left(\frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CaO}^* + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}} \right) \times 100,$$

em que a concentração de cada óxido é fornecida em proporções molares. Assim sendo, quanto maior for a remoção dos iões móveis (Ca^{2+} , K^+ e Na^+) da composição de uma rocha relativamente a constituintes residuais estáveis como o Al^{3+} maior será o valor de CIA (Yan *et al.*, 2010).

O valor máximo deste índice é 100, correspondendo à ocorrência de meteorização intensa com remoção completa dos elementos alcalinos e alcalino-terrosos dos minerais que compõe a rocha-mãe (McLennan, 1993). Os valores de CIA variam entre 30 e 45 em basaltos, 45 e 55 em granitos e granodioritos e 65 e 70 para o material de referência *average shale*. Em termos de minerais primários, o valor de CIA é de 50 para todos os feldspatos (feldspatos potássicos, albite e anortite), 75 para a moscovite, 50 - 55 para a biotite, 10 - 30 para a hornoblenda e 0 - 10 para a piroxena; para os produtos secundários de alteração, o valor de

CIA ascende a 70 – 85 no caso da illite e da esmectite e ronda os 100 para a caulinite (McLennan, 1993; Wayne Nesbitt & Markovics, 1997; Yan *et al.*, 2010).

O CIA pode ser representado graficamente através da projecção das proporções molares de Al_2O_3 (A), de $\text{CaO}^* + \text{Na}_2\text{O}$ (CN) e K_2O (K) das amostras de sedimento num diagrama ternário (diagrama A-CN-K), que é comumente utilizado na detecção e previsão de tendências de meteorização e da composição mineralógica de sedimentos (Figura VI. 1). Diversos estudos indicam que a tendência de meteorização de rochas silicatadas é (sub)paralela à aresta CN-A do diagrama em questão (Nesbitt & Young, 1982; Nesbitt & Young, 1984); por exemplo, a meteorização da UCC ou de um granodiorito resultará na transformação dos minerais mais instáveis como os feldspatos, que são dos minerais mais abundantes na crosta terrestre, em minerais mais estáveis sob condições exógenas. Primeiramente a hidrólise dos feldspatos conduzirá à formação de illite por perda de Na^+ e Ca^+ , verificando-se uma alteração da composição inicial da rocha em direcção à aresta A-K e do campo da illite no diagrama A-CN-K que é acompanhada por um aumento do seu valor de CIA. Aquando da aproximação à aresta A-K, a meteorização progressiva leva a um incremento da formação de caulinite e consequentemente ocorre um desvio da linha de tendência de meteorização em direcção ao vértice A (Figura VI. 1B). Contudo, se a composição da rocha parental for mais rica em potássio que a UCC ou que um granodiorito, a tendência de meteorização prevista desloca-se para a direita no espaço do diagrama A-CN-K, mas permanece (sub)paralela (Nesbitt & Young, 1984).

No presente capítulo pretende-se caracterizar a assinatura elementar, com enfoque para as TR, e isotópica ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ e $^{144}\text{Nd}/^{143}\text{Nd}$) dos sedimentos acumulados ao longo do domínio intermareal do estuário do Tejo e do Sado, e efectuar algumas ilações relativas à(s) sua(s) fonte(s) sedimentares. De modo a atestar se existe variabilidade espacial (intra- e inter-estuarina) e temporal (sazonalidade) da assinatura isotópica em Nd e Sr dos sedimentos intermareais, efectua-se a comparação dos valores ϵ_{Nd} e dos rácios $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ entre amostras recolhidas ao longo dos ambientes de raso de maré e sapal dos dois estuários e em diferentes épocas do ano (Outono de 2005 e Primavera de 2006).

VI.1.A. Caracterização da assinatura geoquímica elementar e isotópica ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ e $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$) de sedimentos representativos de ambientes intermareais do Estuário do Tejo e do Sado

Os dados que permitem caracterizar sumariamente os sedimentos intermareais do estuário do Tejo e do Sado do ponto de vista textural (percentagem de fracção fina e grosseira) e composicional (conteúdo em CaCO_3) encontram-se sintetizados na tabela VI. 1. Por sua vez, a avaliação da assinatura geoquímica elementar e isotópica dos mesmos sedimentos efectua-se com base nos dados presentes nas tabelas VI. 2 a 5.

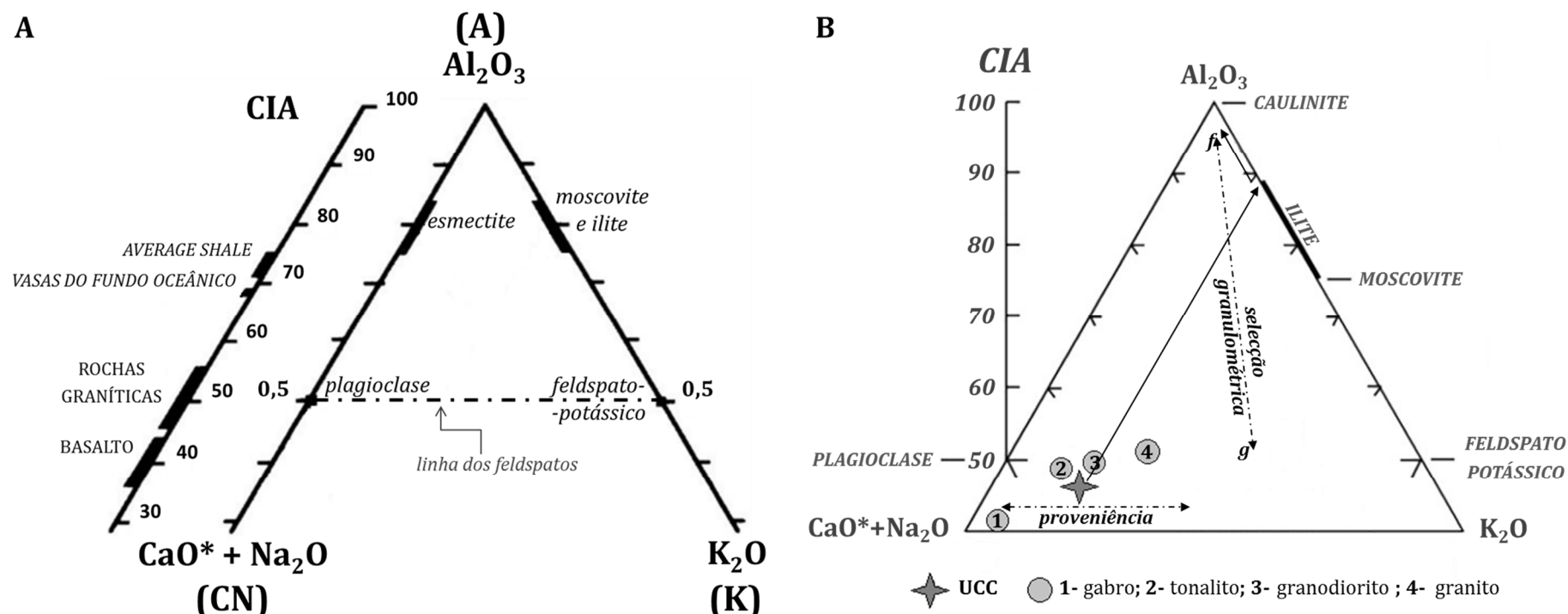


Figura VI. 1 – Diagrama ternário A-CN-K, no qual se encontram expressos (A) os valores do Índice de Alteração Química (CIA) de algumas rochas e minerais (Jehlicka, 2009); e (B) a composição média da crosta continental superior (UCC) e de alguns tipos de rochas parentais ígneas (óxidos maiores em proporções molares), com a representação da tendência de meteorização calculada para a crosta continental superior (UCC) (\blacktriangleright) à qual as tendências de meteorização de litologias similares (diferente proveniência) devem ser idealmente paralelas. Porém, a selecção granulométrica pode exercer um efeito na composição química dos sedimentos e consequentemente nos valores de CIA (f – granulometria fina; g – granulometria grosseira) (adaptado de Bahlburg & Dobrzinski, 2011). **Nota:** As duas figuras apresentam diferentes escalas e só representam parcialmente o diagrama A-CN-K.

Os sedimentos do estuário do Tejo variam entre vasas e areias, uma vez que são constituídos por partículas $>63 \mu\text{m}$ entre 1 e 97 %; os sedimentos amostrados no raso de maré proximal e no baixo sapal apresentam uma componente bioclástica que corresponde a um conteúdo em CaCO_3 de 1,5 a 5,3 % (Tabela VI. 1). No estuário do Sado os sedimentos amostrados são essencialmente vasas e vasas ligeiramente arenosas, cuja fracção grosseira varia entre 3 e 8 % e sem conteúdo em carbonato de cálcio detectável; a excepção corresponde à amostra FAR-S P4 (baixo sapal) recolhida no baixo sapal do Faralhão na Primavera de 2006, que apresenta 57 % de partículas de dimensão $>63 \mu\text{m}$ (areia vasosa) e um conteúdo em CaCO_3 de 3,14 % (Tabela VI. 1). Em ambos os estuários, esta variabilidade textural e no conteúdo em CaCO_3 reflecte-se nos teores em Si (22 – 43 %), Al (1 – 9 %), Ca (0,1 – 2,1 %) e no rácio Si/Al (2 – 51) (Figura VI. 2A e Tabela VI. 2); verificando-se um elevado coeficiente de correlação da fracção grosseira com o teor de Al ($r = -0,79$) e Si ($r = 0,70$) e entre o teor em carbonato de cálcio e o Ca ($r = 0,80$) (Anexo V.1), embora nas amostras onde a presença de CaCO_3 não foi detectada o teor em Ca não excede 1,2 %.

A composição da Crusta Continental Superior (UCC - *Upper Continental Crust*) em termos do seu teor em Si (31 %), Al (8 %) e TR (146 mg kg^{-1}) e do rácio Si/Al (3,8) é mais próxima dos sedimentos de textura vasosa (Figura VI. 2 e Figuras VI. 3A e E); porém, com um teor em Ca (2,65 %) ligeiramente superior ao teor máximo obtido para os sedimentos em estudo (Figura VI. 2B). Proporcionalmente possui o mesmo teor em TR leves que os sedimentos intermareais em estudo, mas um conteúdo em TR pesadas menor (Figura VI. 3D e E e Tabela VI. 4), reflectindo-se num rácio $\Sigma\text{TR}_{\text{leves}}/\Sigma\text{TR}_{\text{pesadas}}$ de 8,7, que é superior ao valor máximo obtido para os sedimentos intermareais em estudo (Figura VI. 3C e Tabela VI. 4).

De um modo geral a meteorização e erosão de rochas continentais são a principal fonte de TR nos sedimentos estuarinos, sem que haja um contributo significativo proveniente de fontes marinhas; devido às semelhanças composicionais entre os sedimentos intermareais do estuário do Tejo e do Sado e a UCC, escolheu-se este material de referência para normalizar os teores em TR dos sedimentos em estudo (Tabela VI. 4).

Nos sedimentos em estudo a concentração elementar de cada TR, assim como o seu somatório (ΣTR), exhibe uma elevada correlação com a fracção grosseira ($r_{\text{TR}} = -0,93$ (Ho) a $-0,72$ (La); $r_{\Sigma\text{TR}} = -0,77$) e com o Al ($r_{\text{TR}} = 0,69$ (Er) a $0,92$ (La); $r_{\Sigma\text{TR}} = 0,86$), mas inversa (Anexo V.1), verificando-se que são os sedimentos arenosos (teor de partículas $>63 \mu\text{m}$ mais elevado e teor em Al inferior) que exibem os teores em TR normalizados relativamente à UCC mais baixos (Figura VI. 4 e Tabela VI. 4).

Os sedimentos arenosos possuem padrões de TR normalizados em relação à UCC sub-paralelos entre si, que reflectem um empobrecimento em TR comparativamente à UCC devido a apresentarem teores 2 a 7 vezes inferiores (Figura VI. 4 e Tabela VI. 5). Apesar do padrão de distribuição de TR aparentar ser relativamente plano, existe um ligeiro enriquecimento em TR pesadas comparativamente às TR leves que se comprova pelos rácios $(\text{La}/\text{Gd})_{\text{N}}$ e $(\text{La}/\text{Yb})_{\text{N}}$ de 0,8 – 1,0 e 0,8 – 0,9 (Figura VI. 4 e Tabela VI. 6), respectivamente. Por sua vez, os sedimentos vasosos também tendem a exhibir padrões de TR normalizados

em relação à UCC sub-paralelos entre si, mas expressando um enriquecimento em TR pesadas $((La/Gd)_N = 0,8$ e $(La/Yb)_N = 0,7-0,9$) (Figura VI. 4 e Tabela VI. 5); contudo ao nível deste grupo o padrão de distribuição de TR é sub-horizontal $[(Gd)/[Yb]]_N$: Sado = 1,0; Tejo = 0,9 – 1,1).

Tabela VI. 1 – Características sedimentológicas (textura e teor em carbonato de cálcio) dos sedimentos recolhidos no estuário do Tejo e do Sado em três campanhas de amostragem (*n.d.* – não detectado; ^a informação cedida por R. Cardoso; ^b Cardoso, 2008).

Est.	Localização	Data de amostragem	Ambiente intermareal	Amostra	Fr. Gros. (%)	Classificação textural	CaCO ₃ (%)
Tejo	Sapal do Rosário	Outono 2005	raso de maré	ROS-T P1	10,3	vasa ligeiramente arenosa	5,3 ^a
			alto sapal	ROS-T P6	81,8	areia ligeiramente vasosa	<i>n.d.</i> ^a
		Primavera 2006	raso de maré	ROS-T P1	2,6	vasa ligeiramente arenosa	3,5 ^b
			alto sapal	ROS-T P6	49,8	vasa arenosa	<i>n.d.</i> ^b
		Verão 2007	baixo sapal	ROS-T BS	96,5	areia	1,5
	Sapal do Sítio das Hortas	Verão 2007	raso de maré distal	SH	1,1	Vasa	<i>n.d.</i>
Sado	Sapal do Faralhão	Outono 2005	raso de maré	FAR-S P0	2,9	Vasa	<i>n.d.</i>
			baixo sapal	FAR-S P4	7,9	vasa ligeiramente arenosa	<i>n.d.</i>
			alto sapal	FAR-S P6	6,9	vasa ligeiramente arenosa	<i>n.d.</i>
		Primavera 2006	raso de maré	FAR-S P0	3,5	Vasa	<i>n.d.</i>
			baixo sapal	FAR-S P4	56,7	areia vasosa	3,4
			alto sapal	FAR-S P6	4,6	Vasa	<i>n.d.</i>

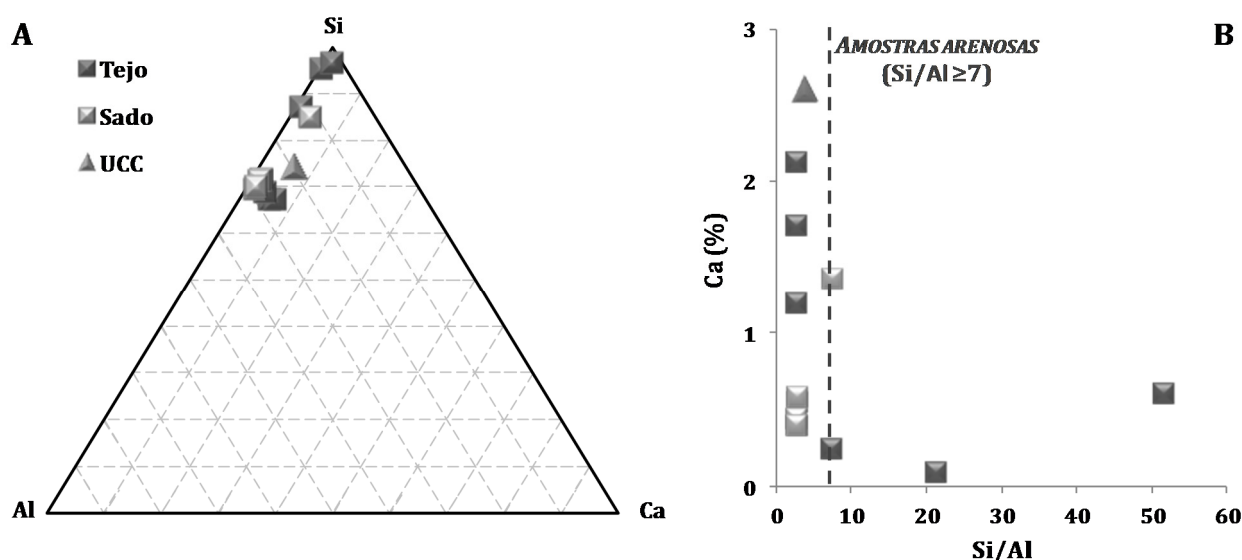


Figura VI. 2 – (A) Diagrama ternário representativo da proporção dos teores em silício (Si), alumínio (Al) e cálcio (Ca) dos sedimentos intermareais do estuário do Tejo e do Sado e da Crusta Continental Superior (UCC). (B) Variação do teor em cálcio (Ca) em função da razão Si/Al dos sedimentos intermareais do estuário do Tejo e do Sado e da Crusta Continental Superior (UCC).

Tabela VI. 2 – Composição geoquímica elementar (Al, Si, Ca, Rb, Sr, Nd, Sm e rácios Si/Al, Ca/Sr, Rb/Sr, Nd/Sm) e isotópica ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, $^{143}\text{Nd}/^{142}\text{Nd}$ e ϵ_{Nd}) dos sedimentos intermareais (amostra total) do estuário do Tejo e do Sado.

Est.	Data de Amostragem	Amostra	Al (%)	Si (%)	Si/Al	Ca (%)	Rb (mg kg ⁻¹)	Sr (mg kg ⁻¹)	Ca/Sr	Rb/Sr	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	Nd (mg kg ⁻¹)	Sm (mg kg ⁻¹)	Nd/Sm	$^{143}\text{Nd}/^{142}\text{Nd}$	ϵ_{Nd}
Tejo	Outono 2005	ROS-T P1	9	23	3	2,1	177	126	168	1,4	0,715093	31	6,7	0,22	0,512157	-9,4
		ROS-T P6	2	41	21	0,1	40	24	36	1,7	0,718262	6	1,5	0,22	0,512157	-9,4
	Primavera 2006	ROS-T P1	9	23	2	1,7	166	121	141	1,4	0,719764	30	5,9	0,20	0,512229	-8,0
		ROS-T P6	4	30	7	0,2	70	62	38	1,1	0,721010	13	2,9	0,22	0,512283	-6,9
	Verão 2007	ROS-T BS	1	43	51	0,6	19	32	188	0,6	0,715367	4	0,8	0,22	0,512171	-9,1
Sado	Verão 2007	SH	9	24	3	1,2	161	103	115	1,6	0,725440	29	6,0	0,21	0,512277	-7,1
	Outono 2005	FAR-S P0	9	24	3	0,5	140	92	59	1,5	0,718224	27	5,6	0,21	0,512276	-7,1
		FAR-S P4	9	24	3	0,4	124	86	46	1,4	0,720483	25	5,4	0,22	0,512320	-6,2
		FAR-S P6	9	22	2	0,4	121	98	44	1,2	0,719657	22	4,9	0,22	0,512325	-6,1
	Primavera 2006	FAR-S P0	9	23	3	0,6	144	98	59	1,5	0,718825	27	5,5	0,21	0,512212	-8,3
		FAR-S P4	5	33	7	1,4	86	84	161	1,0	0,715020	14	2,7	0,20	0,512199	-8,6
		FAR-S P6	9	22	2	0,4	132	95	41	1,4	0,719216	23	4,9	0,22	0,512269	-7,2

Tabela VI. 3 – Composição geoquímica elementar (Al, Si, Ca, Rb, Sr, Nd, Sm e rácios Si/Al, Ca/Sr, Rb/Sr, Nd/Sm) e isotópica ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, $^{143}\text{Nd}/^{142}\text{Nd}$ e ϵ_{Nd}) da fracção minerogénica dos sedimentos intermareais do estuário do Tejo e do Sado.

Est.	Data de Amostragem	Amostra	Al (%)	Si (%)	Si/Al	Ca (%)	Rb (mg kg ⁻¹)	Sr (mg kg ⁻¹)	Ca/Sr	Rb/Sr	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	Nd (mg kg ⁻¹)	Sm (mg kg ⁻¹)	Nd/Sm	$^{143}\text{Nd}/^{142}\text{Nd}$	ϵ_{Nd}
Tejo	Outono 2005	ROS-T P1	10	27	3	0,4	124	90	44	1,4	0,726663	16	3,0	0,19	0,512185	-8,8
		ROS-T P6	2	42	22	0,2	28	27	74	1,0	0,724162	4	1,0	-	-	-
	Primavera 2006	ROS-T P1	10	27	3	0,4	191	95	42	2,0	0,729846	22	4,8	0,21	0,512181	-8,9
		ROS-T P6	4	33	7	0,3	84	48	63	1,8	0,725925	9	2,0	-	-	-
	Verão 2007	ROS-T BS	1	44	71	0,1	11	12	83	0,6	0,724480	2	0,4	0,19	0,512181	-8,9
Sado	Verão 2007	SH	10	27	3	0,3	171	82	37	1,6	0,737432	23	4,7	0,20	0,512230	-8,0
	Outono 2005	FAR-S P0	9	28	3	0,4	127	79	52	1,6	0,724499	15	3,1	0,21	0,512229	-8,0
		FAR-S P4	9	26	3	0,4	132	71	49	1,9	0,726625	15	2,9	0,19	0,512245	-7,7
		FAR-S P6	9	25	3	0,4	134	75	54	1,8	0,725505	14	2,8	0,20	0,512157	-9,4
	Primavera 2006	FAR-S P0	9	27	3	0,5	128	84	64	1,5	0,724877	17	3,3	0,19	0,512239	-7,8
		FAR-S P4	5	36	8	0,2	82	46	47	1,8	0,728005	8	1,6	0,19	0,512141	-9,7
		FAR-S P6	10	26	3	0,3	126	71	45	1,8	0,725024	14	3,0	0,21	0,512226	-8,0

Tabela VI. 4 – Concentrações elementares em Terras Raras (TR) dos sedimentos intermareais do estuário do Tejo e do Sado e da Crusta Continental Superior (UCC).

Est.	Data de amostragem	Amostra	Terras Raras (mg kg ⁻¹)																	
			La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	ΣTR	ΣTR _{leves}	ΣTR _{pesadas}	(ΣTR _{leves})/ (ΣTR _{pesadas})
Tejo	Outono 2005	ROS-T P1	36	74	8,0	31	6,7	1,2	6	0,8	4,8	1,0	2,9	0,4	2,6	0,4	174	155	20	7,9
		ROS-T P6	9	19	1,8	6	1,5	0,3	1	0,2	1,2	0,2	0,7	0,1	0,7	0,1	42	38	5	8,1
	Primavera 2006	ROS-T P1	35	68	8,7	30	5,9	1,2	5	0,9	5,4	1,0	2,9	0,4	2,7	0,4	168	148	20	7,3
		ROS-T P6	16	33	3,5	13	2,9	0,5	2	0,4	2,3	0,5	1,3	0,2	1,2	0,2	78	69	9	7,7
	Verão 2007	ROS-T BS	5	9	1,0	4	0,8	0,1	1	0,1	0,6	0,1	0,4	0,1	0,4	0,1	21	19	2	7,9
Verão 2007	SH	34	68	8,4	29	6,0	1,2	6	0,9	5,5	1,1	2,9	0,4	2,7	0,4	166	146	21	7,1	
Sado	Outono 2005	FAR-S P0	32	63	7,9	27	5,6	1,2	5	0,8	4,8	1,0	3,0	0,5	2,8	0,4	156	136	20	6,9
		FAR-S P4	32	63	6,8	25	5,4	1,2	5	0,8	4,6	0,9	2,8	0,4	2,5	0,4	151	132	19	7,0
		FAR-S P6	29	56	6,0	22	4,9	1,1	5	0,7	4,2	0,8	2,6	0,4	2,3	0,3	136	119	17	7,0
	Primavera 2006	FAR-S P0	32	64	8,0	27	5,5	1,2	5	0,8	4,8	1,0	3,0	0,4	2,6	0,4	155	136	19	7,0
		FAR-S P4	17	32	4,0	14	2,7	0,6	3	0,4	2,2	0,5	1,4	0,2	1,2	0,2	78	69	9	7,4
		FAR-S P6	30	59	6,2	23	4,9	1,1	5	0,8	4,3	0,9	2,6	0,4	2,4	0,3	141	123	18	7,0
UCC (Rudnick & Gao, 2005)			31	63	7,1	27	4,7	1,0	4	0,7	3,9	0,8	2,3	0,3	2,0	0,3	148	133	15	8,7

Tabela VI. 5 – Concentrações elementares em Terras Raras (TR) normalizadas relativamente à Crusta Continental Superior (UCC) dos sedimentos intermareais do estuário do Tejo e do Sado (N – indicativo de valor normalizado relativamente à UCC).

Est.	Data de Amostragem	Amostra	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	(ΣTR _{leves}) _N / (ΣTR _{pesadas}) _N	(La/Yb) _N	(La/Gd) _N	(Gd/Yb) _N	Ce/Ce*	Eu/Eu*
			La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	(ΣTR _{leves}) _N / (ΣTR _{pesadas}) _N	(La/Yb) _N	(La/Gd) _N	(Gd/Yb) _N	Ce/Ce*	Eu/Eu*
Tejo	Outono 2005	ROS-T P1	1,2	1,2	1,1	1,1	1,4	1,2	1,4	1,2	1,2	1,2	1,3	1,4	1,3	1,2	0,5	0,9	0,8	1,1	1,0	0,8
		ROS-T P6	0,3	0,3	0,2	0,2	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,4	0,3	0,3	0,5	0,9	1,0	0,9	1,1	0,9
	Primavera 2006	ROS-T P1	1,1	1,1	1,2	1,1	1,3	1,2	1,4	1,3	1,4	1,2	1,3	1,4	1,3	1,2	0,5	0,9	0,8	0,9	0,9	0,9
		ROS-T P6	0,5	0,5	0,5	0,5	0,6	0,5	0,6	0,5	0,6	0,5	0,6	0,6	0,6	0,6	0,5	0,9	0,8	1,0	1,0	0,9
	Verão 2007	ROS-T BS	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,1	0,2	0,1	0,2	0,1	0,2	0,2	0,2	0,2	0,5	0,8	0,9	0,9	1,0	0,6
Sado	Outono 2005	SH	1,1	1,1	1,2	1,1	1,3	1,2	1,4	1,3	1,4	1,3	1,3	1,4	1,4	1,2	0,5	0,82	0,8	1,0	0,9	0,9
		FAR-S P0	1,0	1,0	1,1	1,0	1,2	1,2	1,3	1,2	1,2	1,2	1,3	1,5	1,4	1,3	0,5	0,7	0,8	1,0	0,9	0,9
		FAR-S P4	1,0	1,0	1,0	0,9	1,2	1,2	1,3	1,1	1,2	1,1	1,2	1,4	1,3	1,2	0,5	0,8	0,8	1,0	1,0	1,0
	Primavera 2006	FAR-S P6	0,9	0,9	0,8	0,8	1,1	1,1	1,2	1,1	1,1	1,0	1,1	1,2	1,1	1,1	0,5	0,8	0,8	1,0	1,0	1,0
		FAR-S P0	1,0	1,0	1,1	1,0	1,2	1,2	1,3	1,2	1,2	1,2	1,3	1,4	1,3	1,3	0,5	0,8	0,8	1,0	0,9	1,0
		FAR-S P4	0,5	0,5	0,6	0,5	0,6	0,6	0,7	0,6	0,6	0,6	0,6	0,7	0,6	0,6	0,5	0,9	0,8	1,0	0,9	1,0
		FAR-S P6	1,0	0,9	0,9	0,8	1,0	1,1	1,2	1,1	1,1	1,0	1,1	1,3	1,2	1,1	0,5	0,8	0,8	1,0	1,0	1,0

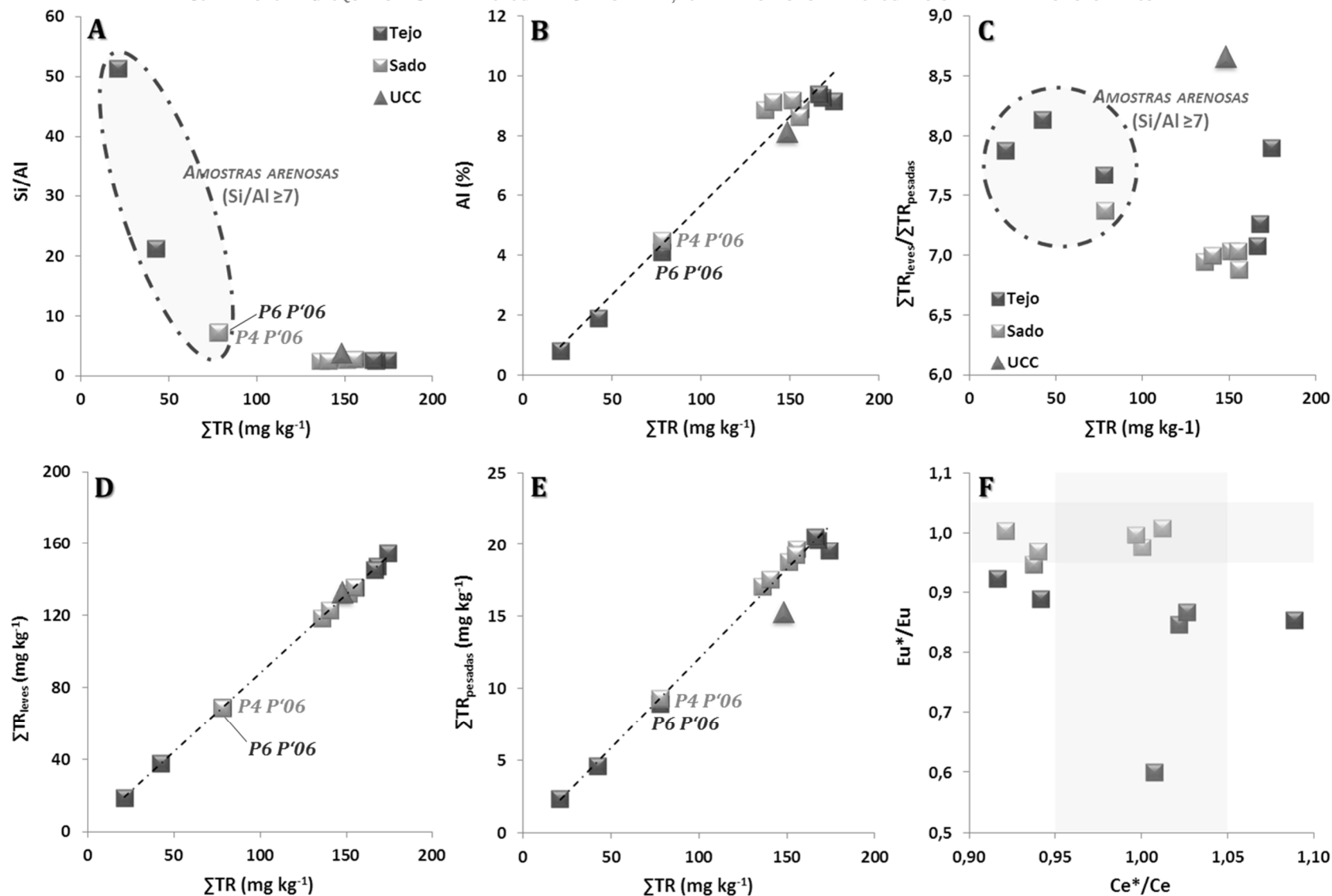


Figura VI.3 – A a E) Variação do rácio Si/Al, do teor em alumínio (Al), do rácio $\Sigma TR_{leves}/\Sigma TR_{pesadas}$, do somatório do teor em terras raras leves (ΣTR_{leves}) e do somatório do teor em terras raras pesadas ($\Sigma TR_{pesadas}$) em função do somatório do teor em terras raras (ΣTR) dos sedimentos intermareais do estuário do Tejo e do Sado, comparativamente à Crusta Continental Superior (UCC). **F)** Variação da anomalia em európio (Eu^*/Eu) em função da anomalia em cério (Ce^*/Ce) dos sedimentos intermareais do estuário do Tejo e do Sado.

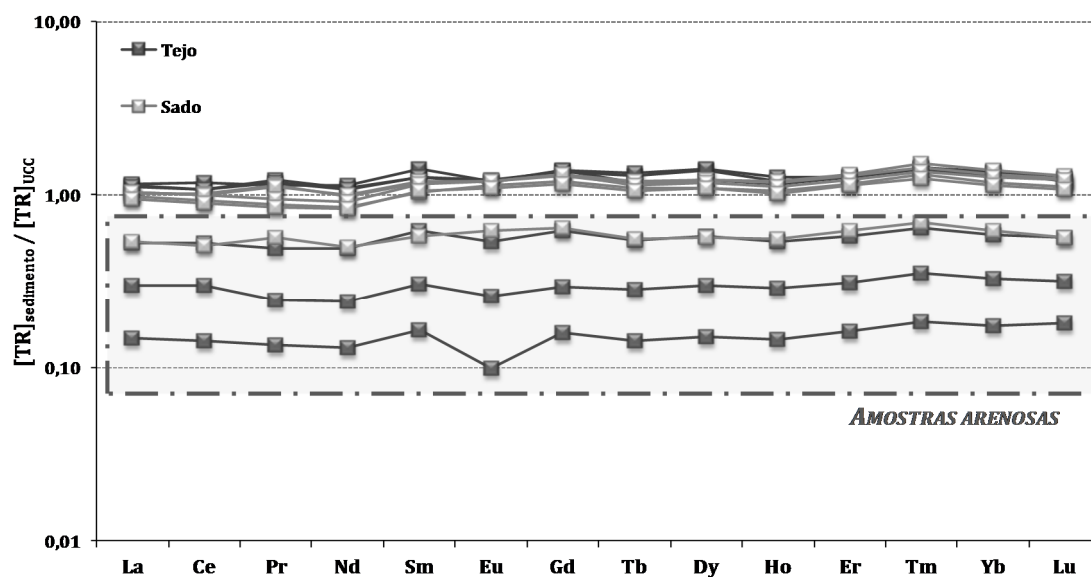


Figura VI. 4 - Padrão de distribuição dos teores em terras raras, normalizados relativamente à Crusta Continental Superior (UCC) dos sedimentos intermareais do estuário do Tejo e do Sado.

Como já foi mencionado, o conteúdo total em TR da UCC é de 146 mg kg^{-1} , e está compreendido no intervalo de valores obtido para os sedimentos vasosos amostrados estuário do Sado ($\Sigma \text{TR} = 136 \text{ a } 156 \text{ mg kg}^{-1}$) (Tabela VI. 4). Nos sedimentos vasosos deste estuário as TR compreendidas entre o La e o Nd surgem em teores idênticos ou ligeiramente inferiores às concentrações de referência para a UCC ($([\text{TR}]_{\text{sed}}/[\text{TR}]_{\text{ucc}})_{\text{La-Nd}} = 0,8 - 1,1$), mas as restantes TR apresentam teores mais elevados que se traduzem em valores UCC-normalizados de 1,0 a 1,5 (Figura VI. 4 e Tabela VI. 5). Por sua vez, os sedimentos vasosos do estuário do Tejo apresentam um conteúdo em TR superior, entre $166 \text{ e } 174 \text{ mg kg}^{-1}$ (Tabela VI. 4), exibindo um ligeiro enriquecimento neste grupo de elementos relativamente à UCC ($(\text{TR}_{\text{sed}}/\text{TR}_{\text{ucc}}) = 1,1 - 1,4$), que é mais acentuado para as TR de número atómico superior ao Sm ($(\text{TR}_{\text{sed}}/\text{TR}_{\text{ucc}})_{\text{La-Nd}} = 1,1 - 1,2$; $(\text{TR}_{\text{sed}}/\text{TR}_{\text{ucc}})_{\text{Sm-Lu}} = 1,2 - 1,4$) (Figura VI. 4 e Tabela VI. 5), inclusive. Porém, independentemente da localização e da textura dos sedimentos intermareais em estudo, estes apresentam um rácio $(\Sigma \text{TR}_{\text{leves}})_N / (\Sigma \text{TR}_{\text{pesadas}})_N$ de 0,5 (Tabela VI.5); ou seja, o conteúdo total UCC-normalizado em TR pesadas duplica a concentração total UCC-normalizada em TR leves.

De um modo geral os sedimentos intermareais não exibem anomalia em Ce, ou esta não é muito significativa ($\text{Ce}/\text{Ce}^* = 0,9 - 1,1$) (Figura VI. 3F e Tabela VI.5). Existe um decréscimo do rácio Ce/Ce^* entre os pares de amostras recolhidas ao longo do perfil ROS-T (Sapal do Rosário, estuário do Tejo) durante as campanhas de amostragem efectuadas no Outono de 2005 e na Primavera de 2006 ($\text{Ce}/\text{Ce}^*_{\text{raso de maré}}: 1,0 \mapsto 0,9$; $\text{Ce}/\text{Ce}^*_{\text{alto sapal}}: 1,1 \mapsto 1,0$); porém, em ambas o rácio Ce/Ce^* aumenta do raso de maré (amostra P1) para o alto sapal (amostra P6) ($\text{Ce}/\text{Ce}^*_{\text{Out'05}}: 1,0 \mapsto 1,1$; $\text{Ce}/\text{Ce}^*_{\text{Prim'06}}: 0,9 \mapsto 1,0$). Os sedimentos amostrados no Verão de 2007 no baixo sapal arenoso do Sapal do Rosário (amostra BS) e no raso de maré distal do Sítio das Hortas apresentam valores de Ce/Ce^* de 0,9 e 1,0, respectivamente. No Sapal do Faralhão (estuário do

Sado) os sedimentos recolhidos no raso de maré (amostra P0) e no alto sapal (amostra P6) apresentam o mesmo rácio Ce/Ce^* (Ce/Ce^* raso de maré: 0,9; Ce/Ce^* alto sapal: 1,0) independentemente da campanha de amostragem, enquanto o sedimento de baixo sapal (amostra P4) apresenta um valor representativo da anomalia em Ce variável (Ce/Ce^* FAR-S P4: Outono de 2005 = 1,0; Primavera de 2006 = 0,9). Os sedimentos intermareais do estuário do Tejo apresentam uma anomalia negativa em Eu ($Eu/Eu^* = 0,6 - 0,9$), destacando-se o sedimento arenoso que caracteriza o ambiente de baixo sapal no Sapal do Rosário (amostra ROS-T BS, recolhida no Verão de 2007) por exibir a anomalia mais acentuada (Figura VI. 3F e Tabela VI. 5). No estuário do Sado somente a amostra FAR-S P0, recolhida no raso de maré do Faralhão no Outono de 2005 é que exibe uma ligeira anomalia negativa em Eu ($Eu/Eu^* = 0,9$) (Figura VI. 3F e Tabela VI. 5). As anomalias em Eu são usualmente interpretadas como sendo herdadas das rochas parentais do sedimento; o padrão em TR da UCC apresenta um empobrecimento pronunciado em Eu ($Eu/Eu^* = 0,72$) comparativamente às abundâncias condriticas (Rudnick & Gao, 2005), que resulta da retenção do Eu em plagioclases na crosta continental inferior (Taylor *et al.*, 1981).

Em termos de assinatura isotópica em Nd, a amplitude do rácio $^{143}Nd/^{144}Nd$ e Sm/Nd para as amostras em estudo, incluindo amostra total e fracção minerogénica, é de $1,8 \times 10^{-4}$ e 0,03 (Figura VI. 5A e 6A e Tabela VI. 2 e 3), respectivamente; aparentemente a textura não afecta significativamente a assinatura em Nd dos sedimentos intermareais. Por exemplo, sedimentos vasosos (amostra total) de ambos os estuários cujo rácio Si/Al é de 2 – 3 exibem um ϵ_{Nd} entre -9,4 e -6,1 ($^{143}Nd/^{144}Nd = 0,512157 - 0,512325$) e um rácio Sm/Nd de 0,20 – 0,22, e uma areia com rácio Si/Al de 51 apresenta um ϵ_{Nd} de -9,1 ($^{143}Nd/^{144}Nd = 0,512171$) e um rácio Sm/Nd de 0,22 (Figura VI. 5A e B e Tabela VI. 2).

Os valores de ϵ_{Nd} e do rácio Sm/Nd obtidos na amostra total ($\epsilon_{Nd} = -9,4 - -6,1$; Sm/Nd = 0,20 – 0,22) e na sua fracção minerogénica ($\epsilon_{Nd} = -9,7 - -7,7$; Sm/Nd = 0,19 – 0,21) variam ao longo de pequenos intervalos ($\sim 2 - 3$ e 0,02, respectivamente) (Figura VI. 5B 3 6B, Tabela VI. 2 e 3), que são limitados por valores mínimos e máximos ligeiramente diferentes, sendo a diferença máxima entre o rácio $^{143}Nd/^{144}Nd$ analisado na amostra total e na respectiva fracção minerogénica de somente $1,7 \times 10^{-4}$. Estes resultados indicam que a presença de uma componente bioclástica aparentemente também não afecta significativamente a assinatura isotópica em Nd.

Relativamente à assinatura isotópica em Sr dos sedimentos intermareais, verifica-se a influência da textura do sedimento e da presença de uma componente bioclástica; porém, quer a amostra total como a fracção minerogénica dos sedimentos exibem rácios $^{87}Sr/^{86}Sr$ superiores àquele que caracteriza a água do mar ($^{87}Sr/^{86}Sr \simeq 0,7091$; Goldstein & Jacobsen, 1987). Nos sedimentos recolhidos no estuário do Tejo verifica-se em três amostras texturalmente semelhantes, caracterizadas por uma fracção grosseira $\leq 10\%$ e um rácio Si/Al de 2 – 3, que o rácio $^{87}Sr/^{86}Sr$ diminui em função do incremento em Ca (Figura VI. 5C), o que reflecte a existência de uma componente bioclástica cujo rácio $^{87}Sr/^{86}Sr$ mimetiza a assinatura isotópica da água a partir da qual bioprecipitou. Nas amostras em que o conteúdo em Ca é $\leq 1\%$ ocorre aparentemente uma

redução do rácio $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ consoante aumenta a razão Si/Al. No estuário do Sado os sedimentos são maioritariamente vasas e vasas ligeiramente arenosas (fracção grosseira <8 % e Si/Al = 2 – 3) sem uma componente bioclástica detectável (Ca = 0,4 – 0,6 %), que exibem valores de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ compreendidos entre 0,715367 – 0,720483 (Figura VI.5D); destaca-se a areia vasosa (fracção grosseira = 57% e Si/Al = 7) com 1,4 % de CaCO_3 recolhida no baixo sapal do Faralhão (amostra ROS-T FAR-S P4) na Primavera de 2006, que exhibe um rácio $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ inferior de 0,715020.

Assumindo que o carbonato de cálcio existente nos sedimentos intermareais do estuário do Tejo e do Sado só se encontra associado à componente bioclástica, esta foi removida através da adição de HCl a 10% de modo a efectuar a análise química da componente minerogénica do sedimento. A assinatura isotópica em Sr desta fracção é superior ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ = 0,724162 – 0,737432) à da amostra total ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ = 0,715020 – 0,72544) (Figura VI. 5 e 6 e Tabela VI. 2 e 3), mesmo nos sedimentos em que não foi detectada a presença de carbonato de cálcio; tal observação pode advir da eliminação de carapaças de organismos microscópicos (e.g.: foraminíferos e ostracodos) que por si só não originam uma porção de carbonato de cálcio que gere uma reacção de efervescência detectável à vista desarmada. O intervalo de valores associados à assinatura isotópica em Sr da fracção minerogénica dos sedimentos intermareais é mais amplo para as amostras do estuário do Tejo comparativamente às amostras do estuário do Sado ($(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_{\text{Tejo}}$ = 0,724162 – 0,737432; $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_{\text{Sado}}$ = 0,724499 – 0,728005) (Figura VI. 6 e Tabela VI. 3), esta situação advém do facto de a amostra do raso de maré distal (SH) ser mais radiogénica que as restantes. Em resultado da remoção da componente bioclástica do sedimento amostrado na estação P4 do perfil FAR-S durante a Primavera de 2006, o rácio $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ da fracção minerogénica desta amostra, que é de 0,728005, excede o valor obtido para as restantes amostras recolhidas no estuário do Sado ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ = 0,724499 – 0,726625).

Os sedimentos que apresentam Ca/Sr superiores a 150, devido à presença de bioclastos de carbonato de cálcio, são os que possuem os menores rácios $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, de aproximadamente 0,715 (Figura VI. 5E). Os sedimentos em que não foi detectada a presença de CaCO_3 na sua constituição (Ca/Sr = 36 - 59) apresentam rácios $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ entre 0,718224 e 0,721010; destacando-se o sedimento recolhido no Verão de 2007 no raso de maré distal do Sítio das Hortas (amostra SH) que com rácio Ca/Sr de 115 exhibe o valor máximo de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ (0,725440) (Figura VI. 5 e Tabela VI. 2). Os sedimentos cuja amostra total apresenta Ca/Sr > 100 são aqueles cuja fracção minerogénica exhibe rácios Ca/Sr entre 37 e 47, com excepção da amostra ROS-T BS que exhibe o maior rácio quer na amostra total (Ca/Sr_{ROS-T BS} = 188) como na fracção minerogénica (Ca/Sr_{ROS-T BS} = 83) do sedimento; nas restantes amostras a fracção minerogénica apresenta valores compreendidos entre 45 e 74 (Figura VI. 6 e Tabela VI. 2 e 3). A análise química elementar e isotópica da fracção minerogénica dos sedimentos intermareais em estudo permite verificar que existe de grosso modo uma certa linearidade na variação do rácio $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ em função dos rácios Ca/Sr e Rb/Sr (Figura VI. 6E e F),

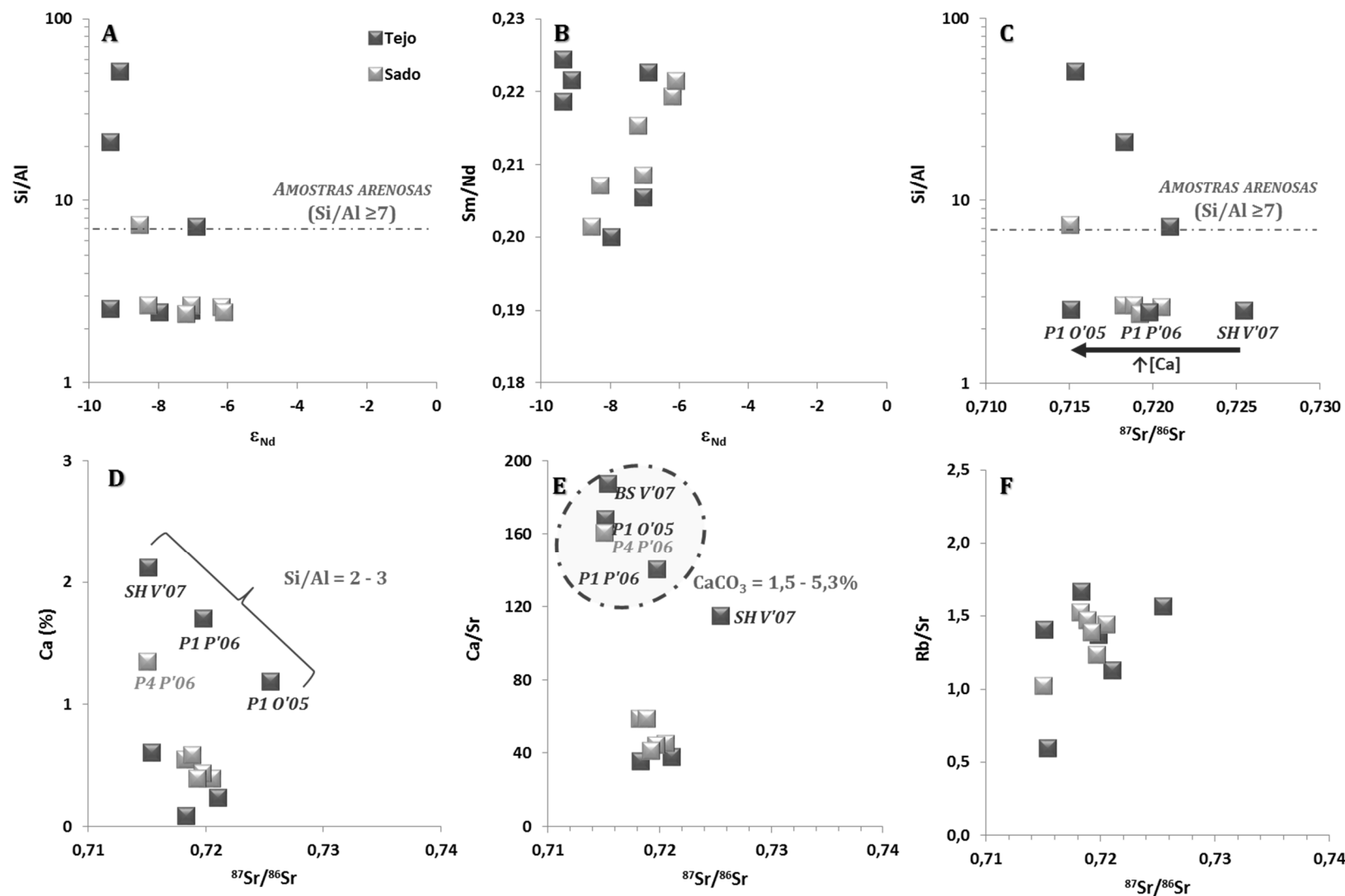


Figura VI. 5 – A a B) Variação dos rácios Si/Al e Sm/Nd em função da assinatura isotópica em neodímio (ϵ_{Nd}); e **C a F)** variação do rácio Si/Al, do teor em alumínio (Al), e dos rácios Ca/Sr e Rb/Sr em função da assinatura isotópica em estrôncio ($^{87}Sr/^{86}Sr$) dos sedimentos intermareais (amostra total) do estuário do Tejo e do Sado.

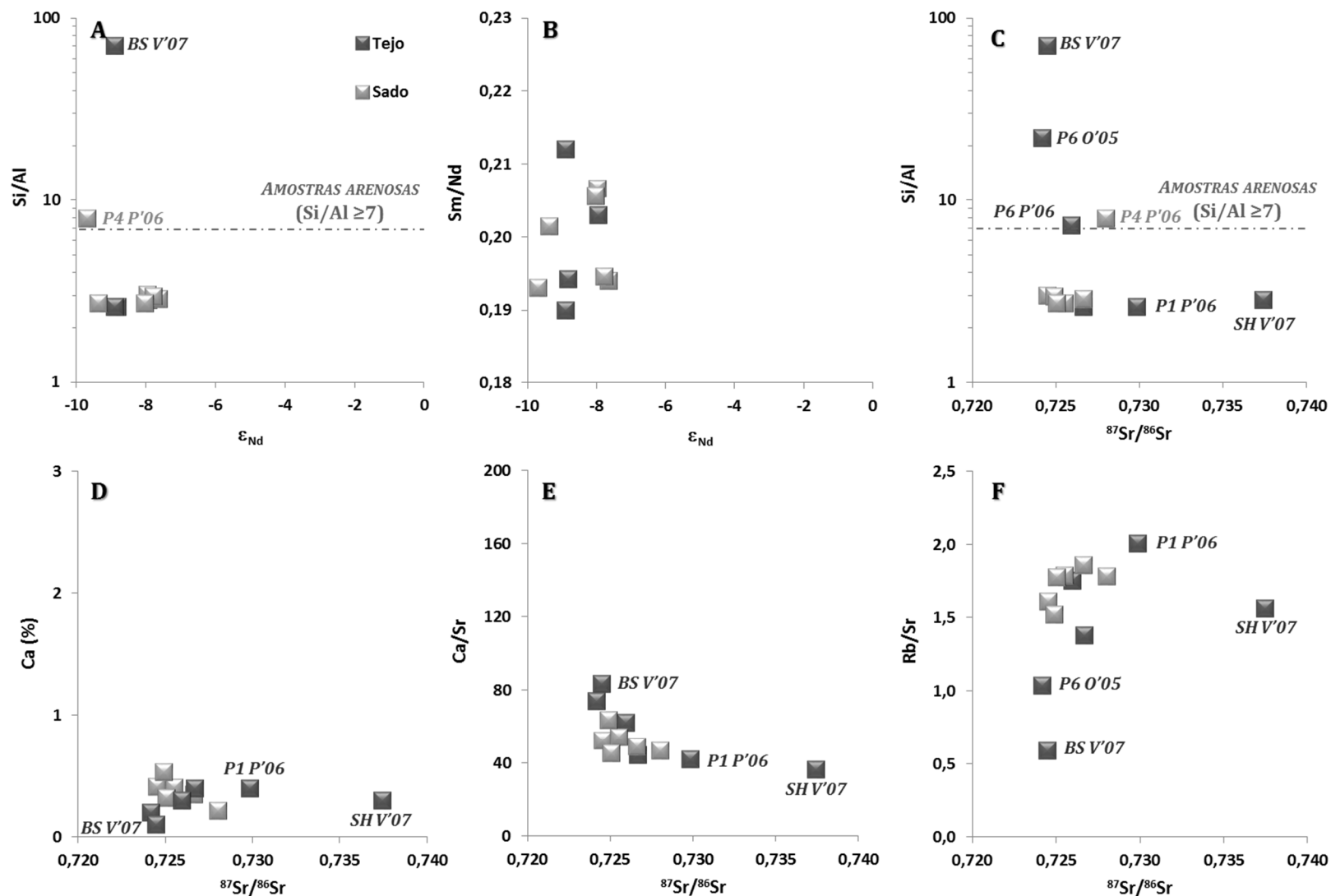


Figura VI. 6 – A a B) Variação dos rácios Si/Al e Sm/Nd em função da assinatura isotópica em neodímio (ϵ_{Nd}); e **C a F)** variação do rácio Si/Al, do teor em alumínio (Al), e dos rácios Ca/Sr e Rb/Sr em função da assinatura isotópica em estrôncio ($^{87}Sr/^{86}Sr$) da fracção mineralógica dos sedimentos intermareais do estuário do Tejo e do Sado.

se não considerarmos a amostra SH, mas com comportamentos opostos. Ou seja, um ligeiro incremento no teor em Ca do sedimento e consequentemente em Ca/Sr conduz a um decréscimo do rácio $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$; mas um incremento no teor em Rb e no rácio Rb/Sr implica um aumento no rácio $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, que é bastante evidente nas amostras de sedimento do Sapal do Rosário (estuário do Tejo). Porém, é a amostra SH (Verão 2007) correspondente a uma vasa, com 99 % de partículas de dimensão $<63\ \mu\text{m}$, do raso de maré distal do Sítio das Hortas que exhibe o rácio $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ mais elevado, o que poderá dever-se ao facto de o Rb ser facilmente adsorvido nas argilas; contudo a fracção minerogénica desta amostra não exhibe o valor máximo do rácio Rb/Sr neste estuário.

O modo como a textura influencia a assinatura isotópica de Sr e Nd nos sedimentos intermareais do estuário do Tejo e do Sado vai ao encontro dos resultados obtidos da análise isotópica em Nd e Sr em diferentes fracções granulométricas de sedimentos do *offshore* do NW africano (Meyer *et al.*, 2011) e de poeiras eólicas e *loess* chineses (Feng *et al.*, 2009). Ambos os estudos constataram que a razão isotópica do Sr é fortemente marcada pelo tamanho do grão, e em contraste a assinatura isotópica em Nd não é influenciada significativamente pela textura do material em estudo.

Os sedimentos intermareais do estuário do Tejo e do Sado exibem uma assinatura isotópica em Nd e Sr que recai sobre valores que apontam para hipótese destes se formarem a partir da erosão e meteorização de rochas crustais (Figura VI. 7). Na sua globalidade os sedimentos intermareais do estuário do Tejo e do Sado exibem, de acordo com a figura VI. 8, uma assinatura isotópica em Sr (0,715020 – 0,725440) semelhante à que caracteriza os sedimentos do Oceano Atlântico, mas com um valor de ϵ_{Nd} ligeiramente superior (-9,4 – -6,1) para a assinatura em Sr que apresentam. Relativamente à sua fracção minerogénica verifica-se que a assinatura isotópica em Nd ($\epsilon_{\text{Nd}} = -9,7 - -7,7$) é similar à obtida para a amostra total, mas de um modo geral exibem um rácio $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ superior (0,724162 – 0,737432) comparativamente à assinatura isotópica em Sr que caracteriza a amostra total e os sedimentos do Oceano Atlântico (Figura VI. 8 e Tabela VI. 2 e 3). Os sedimentos intermareais em estudo, quer seja para a amostra total como para a sua fracção minerogénica, apresentam um valor de ϵ_{Nd} superior ao apresentado como representativo da crosta continental exposta à erosão¹ ($\epsilon_{\text{Nd}} = -10,4$) (Figura VI. 8). Em termos da assinatura isotópica em Sr, um estudo anterior ao dos dados presentes na figura VI. 8, indica que a fracção detrítica aluminossilicatada de 6 amostras de sedimentos que cobrem o fundo do Oceano Atlântico entre o paralelo 30°N e o Círculo Polar Ártico e os meridianos 15°W e Greenwich tem um rácio $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ compreendido entre 0,7152 e 0,7348 (Dasch, 1969), uma vez que o material que compõe estes sedimentos é essencialmente continental e provém da meteorização e erosão de crosta cratónica antiga com rácios $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ elevados. A assinatura isotópica em Sr da fracção minerogénica dos sedimentos intermareais de ambos os estuários é superior aos valores de 0,716 e 0,7178 que correspondem aos valores representativos do rácio $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ da crosta continental

exposta à erosão¹ (Goldstein & Jacobsen, 1988) e à componente detrítica silicatada dos rios modernos (Bickle, 1994), respectivamente, indicando uma fonte sedimentar com maior conteúdo em Sr radiogénico.

De modo a avaliar o grau e a tendência de meteorização dos sedimentos intermareais em estudo, procedeu-se à determinação do CIA de cada uma das 12 amostras (Tabela VI. 6); recorreu-se aos dados analíticos da fracção minerogénica da amostra, garantindo deste modo a remoção do Ca associado aos carbonatos de cálcio. Apesar do cálcio também poder estar associado a fosfatos como a apatite, na fracção minerogénica o teor em fósforo não excede 0,07%. Em consequência do processo de descarbonatação, pressupõe-se que também ocorreu a remoção do cloreto de sódio presente nestes sedimentos, que são periodicamente sujeitos a imersão por água salobra².

Os sedimentos intermareais do estuário do Tejo e do Sado exibem valores de CIA entre 52 e 79 (Figura VI. 9 e Tabela VI. 6); porém, existe uma amostra de carácter arenoso do estuário do Tejo que se destaca das restantes – ROS-T BS, recolhida no baixo sapal do Rosário no Verão de 2007. Relativamente aos sedimentos vasosos, as amostras do estuário do Tejo e do Sado apresentam valores para o CIA compreendidos entre 71 – 76 e 76 – 79, respectivamente; em ambos os casos os valores obtidos são similares ao que caracteriza o material em suspensão de rios da Europa Ocidental (CIA = 76) (McLennan, 1993) e reflectem, de acordo com Fedo *et al.*³ (1995, *in* Tao *et al.*, 2013), uma origem em meteorização moderada da rocha-mãe.

Cada conjunto de amostras vasosas distribui-se ao longo de uma tendência linear que é paralela à linha A-CN do diagrama ternário (Figura VI. 9), reflectindo a lixiviação preferencial de CaO e Na₂O e o enriquecimento em Al₂O₃ por meio da dissolução de plagioclases, enquanto o teor em K₂O tende a permanecer constante (Nesbitt & Young, 1982). Considerando que a projecção da intersecção do prolongamento de cada linha de tendência com a linha dos feldspatos é sugestiva da composição química e da associação mineralógica do possível material parental, é válido pressupor que os sedimentos estuarinos do Tejo e do Sado se formam a partir da meteorização de uma rocha granitóide de composição similar à UCC; porém, no caso dos sedimentos intermareais do Tejo, a rocha parental deverá apresentar um teor em K ligeiramente superior (Figura VI. 9).

¹ A estimativa da assinatura isotópica em Sr da crosta continental exposta à meteorização foi efectuada com base no estudo da carga sedimentar em suspensão de diversos rios maioritariamente Norte-Americanos, não incluindo alguns dos maiores e mais importantes rios mundiais como o Brahmaputra, o Ganges e o Yangtz (*in* www.geo.cornell.edu/geology/classes/Geo656/656notes07/656_07Lecture22.pdf).

² McLennan *et al.* (1990) apontaram a necessidade de em sedimentos marinhos, devido à presença de sais marinhos (*e.g.* cloreto de sódio), se proceder à correcção da concentração em NaO previamente ao cálculo do valor de CIA.

³ **Grau de meteorização de acordo com o valor de CIA:** Baixo = 50 – 60, Moderado = 60 – 80 e Elevado = >80.

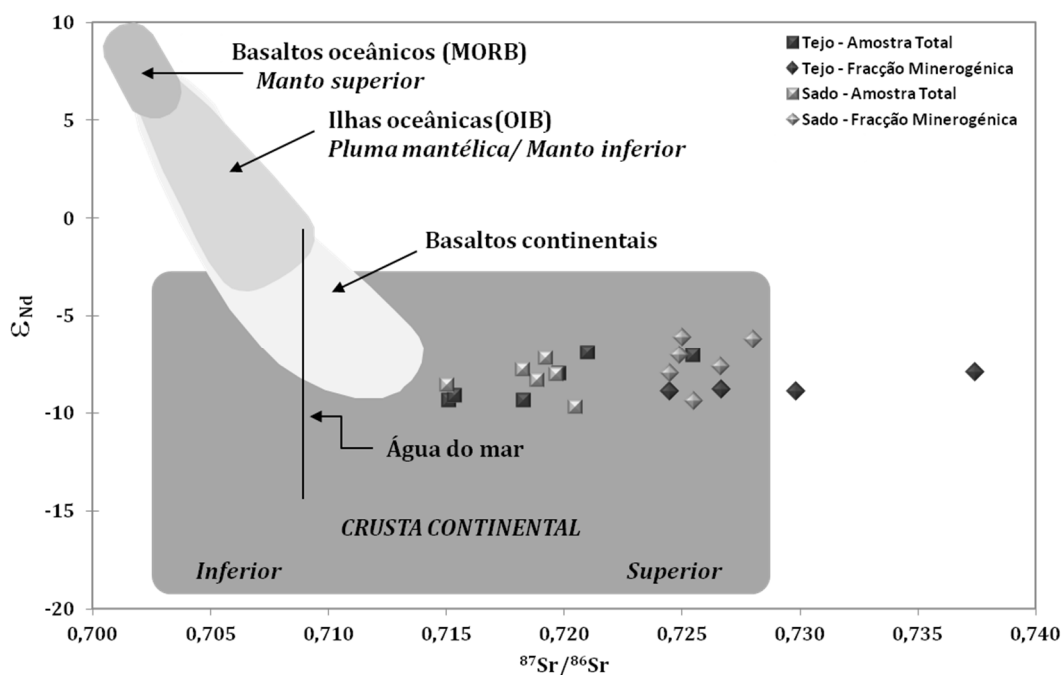


Figura VI. 7 – Assinatura isotópica em Sr ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) e Nd (ϵ_{Nd}) dos sedimentos de ambientes intermareais dos estuários do Tejo e do Sado relativamente ao manto e à crosta terrestre (adaptado de www.geo.cornell.edu/geology/classes/Geo656/656notes03/656%2003Lecture16.pdf).

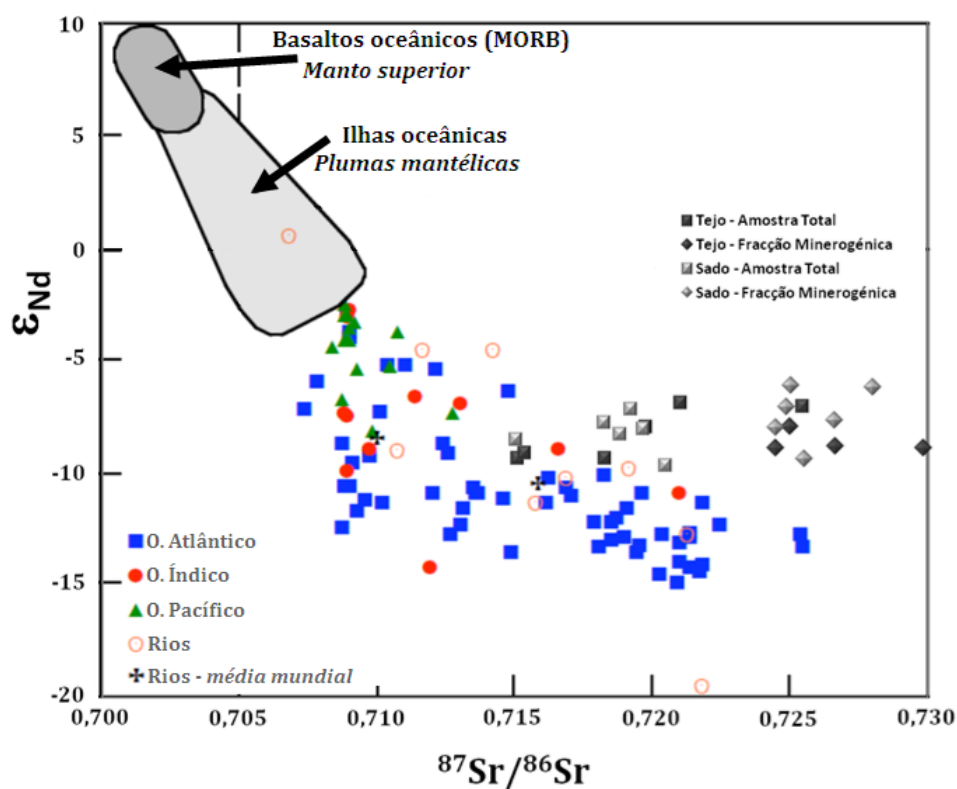


Figura VI. 8 – Assinatura isotópica em Sr ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) e Nd (ϵ_{Nd}) dos sedimentos intermareais do Tejo e do Sado comparativamente a sedimentos marinhos actuais (dados presentes em Othman *et al.*, 1989), ao sedimento em suspensão de rios e respectivo valor médio mundial (equivalente à crosta continental exposta à erosão) (dados presentes em Goldstein & Jacobsen, 1988) (adaptado de www.geo.cornell.edu/geology/classes/Geo656/656notes03/656%2003Lecture20.pdf).

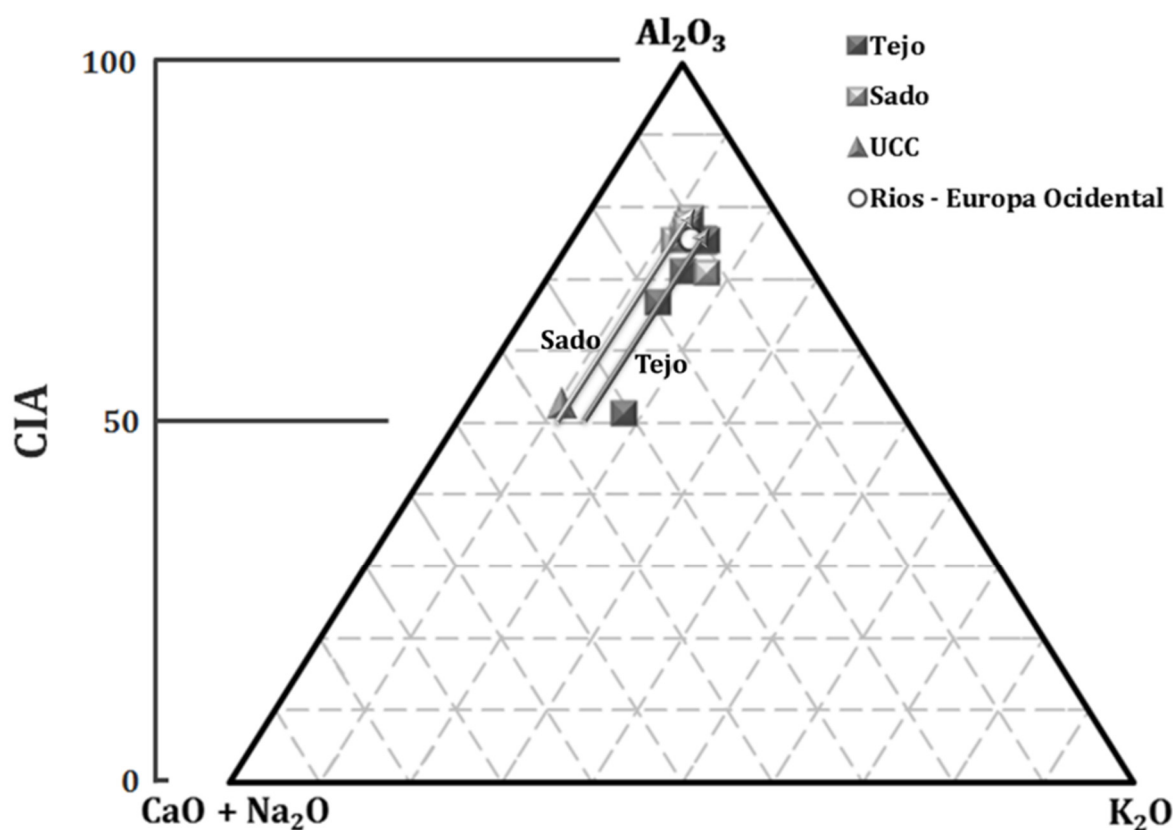
Na fracção minerogénica dos sedimentos intermareais do estuário do Tejo e do Sado quanto maior for o teor em Si menor será o teor em Al, sendo 95 % da variabilidade do teor em Al explicada pela variação do teor em Si (Figura VI. 10). Por sua vez, verifica-se que nos sedimentos de ambos os estuários, quanto maior for o teor em Si menor é o valor do CIA. No Sapal do Faralhão, no estuário do Sado, o sedimento representado pela amostra FAR-S P4, recolhida na Primavera de 2006, equivale a uma areia vasosa com um valor de CIA de 71 (grau de meteorização moderado). Sendo a componente grosseira essencialmente composta por grãos de quartzo, um resistasto composto por sílica (SiO_2), ocorre um efeito de diluição que conduz à redução do valor de CIA da amostra em questão relativamente às restantes amostras provenientes da mesma mancha de sapal (Figura VI. 11). Ou seja, apesar de possuir uma fracção fina expressiva, o seu conteúdo em Al é de somente 5 %, enquanto as amostras vasosas apresentam valores em Al típicos de sedimentos de textura fina na ordem dos 9 %; logo, em termos proporcionais esta amostra exibe menos Al_2O_3 , o que se reflecte no aumento da proporção de K_2O e na consequente diminuição do valor de CIA. No presente caso, o desvio desta amostra da linha de tendência de meteorização dos sedimentos intermareais do estuário do Sado (Figura VI. 9) poderá dever-se a um potencial fornecimento de material arenoso ao baixo sapal do Faralhão durante um episódio de alta energia, sendo a textura do sedimento o factor que influencia a variação do CIA.

Os sedimentos intermareais do estuário do Tejo também exibem uma proporção inversa entre o teor em Si e o CIA (Figura VI. 11), se excluirmos a amostra ROS-T BS recolhida no Verão de 2007. Esta amostra exibe um CIA de 52, semelhante ao da UCC ($\text{CIA} = 53^4$), que aponta para a inexistência de meteorização do material parental deste sedimento. Este baixo valor resulta do facto de estarmos perante uma areia quártzica com uma fracção fina (i.e. de partículas de dimensão $<63\mu\text{m}$) diminuta e uma componente aluminossilicatada pouco expressiva (sinal de possível ausência de minerais secundários), que se traduz num teor em Al de somente 0,8% e num aumento em proporção do Na, K e Ca presente na amostra. Dada a localização do Sapal do Rosário no estuário do Tejo, os sedimentos que aí se depositam estão sujeitos a processos de baixo hidrodinamismo, ocorrendo a deposição de areias durante episódios energéticos intermitentes. Essas areias têm uma origem local e o seu acarreo para o estuário é veiculado por pequenas ribeiras que drenam formações detríticas plio-pleistocénicas (arenitos, areia, cascalho e argila) (Taborda *et al.*, 2009), estando sujeitas a transporte restrito (Oliveira, 1967 *in* Freire *et al.*, 2006). Deste modo, o valor de CIA da amostra ROS-T BS deverá reflectir uma proveniência distinta relativamente às amostras de sedimento vasoso, do invés de um processo de selecção granulométrica dado que no Sapal do Rosário os processos de remobilização são fracos.

⁴ A Crusta Continental Superior (UCC), de acordo com os valores recomendados por Rudnick & Gao (2005) como representativos da sua composição química, apresenta um CIA de 53; este difere do valor que geralmente surge na bibliografia ($\text{CIA}_{\text{ucc}} = 48$) devido a basear-se na composição química de referência proposta por Taylor & McLennan (1995).

Tabela VI. 6 – Proporções moleculares do Al_2O_3 , Na_2O , Ca_2O^* e K_2O existente na fracção minerogénica dos sedimentos de ambientes intermareais do estuário do Tejo e do Sado, e respectivo *Índice de Alteração Química* (CIA).

Estuário	Data de Amostragem	Amostra	(proporções moleculares)				CIA
			Al ₂ O ₃	Na ₂ O	Ca ₂ O*	K ₂ O	
Tejo	Outono 2005	ROS-T P1	0,19	0,01	0,01	0,04	76
		ROS-T P6	0,04	0,00	0,01	0,01	67
	Primavera 2006	ROS-T P1	0,19	0,01	0,01	0,04	75
		ROS-T P6	0,08	0,01	0,01	0,02	71
	Verão 2007	ROS-T BS	0,01	0,00	0,01	0,00	52
	Verão 2007	SH	0,18	0,007	0,01	0,035	76
Sado	Outono 2005	FAR-S P0	0,17	0,01	0,02	0,03	76
		FAR-S P4	0,17	0,01	0,01	0,03	78
		FAR-S P6	0,17	0,01	0,01	0,03	77
	Primavera 2006	FAR-S P0	0,17	0,01	0,02	0,03	76
		FAR-S P4	0,09	0,01	0,01	0,02	71
		FAR-S P6	0,18	0,01	0,01	0,03	79
UCC (Rudnick & Gao, 2005)			0,15	0,06	0,05	0,03	53

**Figura VI. 9** – Diagrama ternário com a representação do Índice de Alteração Química (CIA) dos sedimentos de ambientes intermareais do estuário do Tejo e do Sado, da Crusta Continental Superior (UCC) e do sedimento transportado em suspensão em rios da Europa Ocidental (valor médio).

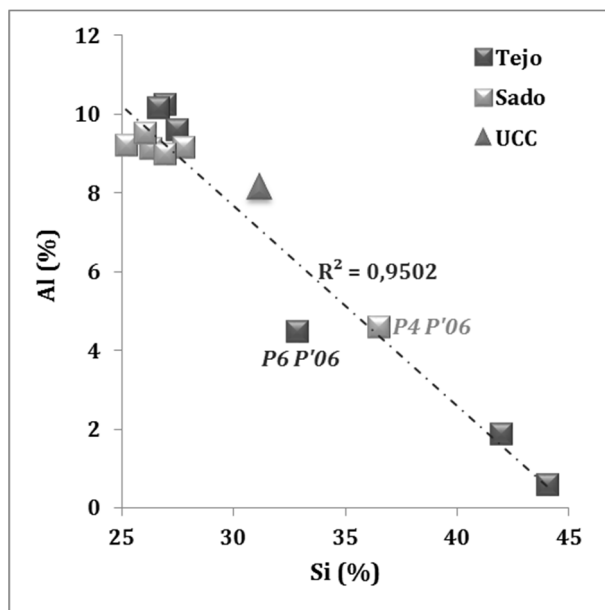


Figura VI. 10 – Variação do teor em alumínio (Al) em função do teor em silício (Si) dos sedimentos de ambientes intermareais do estuário do Tejo e do Sado, comparativamente à Crusta Continental Superior (UCC).

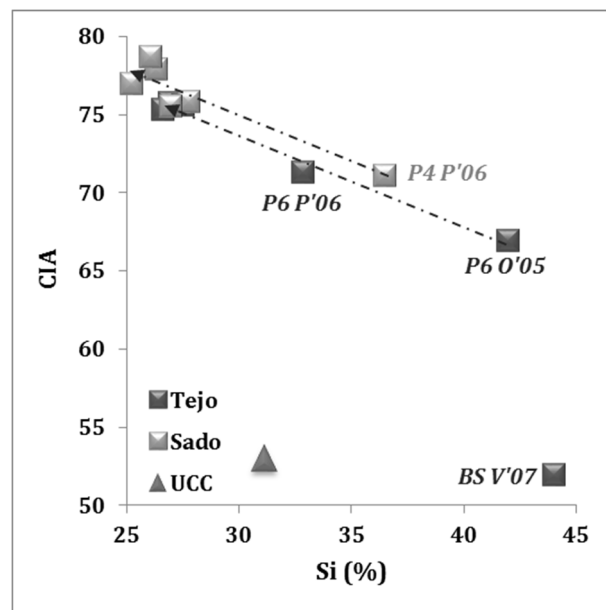


Figura VI. 11 – Variação do Índice de Alteração Química (CIA) em função do teor em silício (Si) dos sedimentos de ambientes intermareais do estuário do Tejo e do Sado, comparativamente à Crusta Continental Superior (UCC).

VI.1.A.1. Variação da assinatura isotópica de Nd (ϵ_{Nd}) e Sr ($^{87}Sr/^{86}Sr$) no domínio intermareal dos estuários do Tejo e do Sado

De modo a averiguar se existem similaridades na assinatura isotópica em Nd e Sr dos sedimentos amostrados ao longo do domínio intermareal de um mesmo estuário, e entre sedimentos provenientes dos dois estuários, cujas bacias hidrográficas são adjacentes, efectua-se no presente sub-capítulo a comparação dos valores de ϵ_{Nd} e do rácio $^{87}Sr/^{86}Sr$ obtidos em duas campanhas de amostragem ao longo de um perfil estabelecido no Sapal do Rosário (perfil ROS-T), na margem esquerda do estuário do Tejo, e no Sapal do Faralhão (perfil FAR-S), na margem direita do estuário do Sado. As campanhas de amostragem ocorreram no Outono de 2005 e na Primavera de 2006, e permitem apurar a eventual ocorrência de eventuais diferenças temporais na assinatura isotópica em Nd e Sr dos sedimentos intermareais do estuário do Tejo e do Sado. Enquanto no estuário do Sado em cada campanha se efectuou a recolha de uma amostra de sedimento caracterizadora do raso de maré (FAR-S P0), do baixo sapal (FAR-S P4) e do alto sapal (FAR-S P6) do Faralhão, no estuário do Tejo, no perfil ROS-T (Sapal do Rosário), só se procedeu à amostragem de sedimento do raso de maré (ROS-T P1) e alto sapal (ROS-T P4) nas duas campanhas de campo mencionadas. De modo a colmatar esta lacuna na amostragem, no Verão de 2007, recolheu-se na mesma mancha de sapal uma amostra de sedimento (ROS-T BS) no ambiente intertidal em falta (baixo sapal). Adicionalmente, para o estuário do Tejo, também se usou

para comparação a amostra SH recolhida, no Verão de 2007 como representativa de um raso de maré distal, ao largo do Sítio das Hortas (Alcochete) (Tabela VI. 1).

O modo como a textura (representada pela percentagem de elementos grosseiros), o teor em Ca e em Sr, e a assinatura isotópica em Nd (ϵ_{Nd}) e em Sr ($^{87}Sr/^{86}Sr$) dos sedimentos superficiais varia ao longo do domínio intermareal do estuário do Tejo e do Sado encontra-se representado nas figuras VI. 12 a 16 e expresso nas tabelas VI. 1 a 3.

Nas campanhas de amostragem efectuadas no estuário do Tejo no Outono de 2005 e na Primavera de 2006, verifica-se um incremento da componente grosseira do sedimento do raso de maré para o alto sapal (Figura VI. 12 e Tabela VI.1); porém, enquanto os sedimentos do alto sapal não possuem carbonato de cálcio ($CaCO_3$) na sua composição, esta componente surge em pequenas proporções no raso de maré (5,3 % no Outono de 2005 e 3,6 % na Primavera de 2006) em resultado da presença de bioclásticos. As amostras recolhidas no estuário do Tejo no Verão de 2007, representativas do baixo sapal do Rosário (ROS-T BS) e do raso de maré distal do Sítio das Hortas (SH), correspondem a uma areia com alguns bioclásticos (96,5 % de partículas de dimensão $>63 \mu m$ e 1,5% de $CaCO_3$) e a uma vasa (1,1 % de partículas de dimensão $>63 \mu m$) onde o $CaCO_3$ é ausente (Figura VI. 12 e Tabela VI. 1), respectivamente. Curiosamente no sedimento colonizado pela *Scrobicularia plana* (amostra SH) não existem conchas e/ou fragmentos visíveis de conchas deste bivalve.

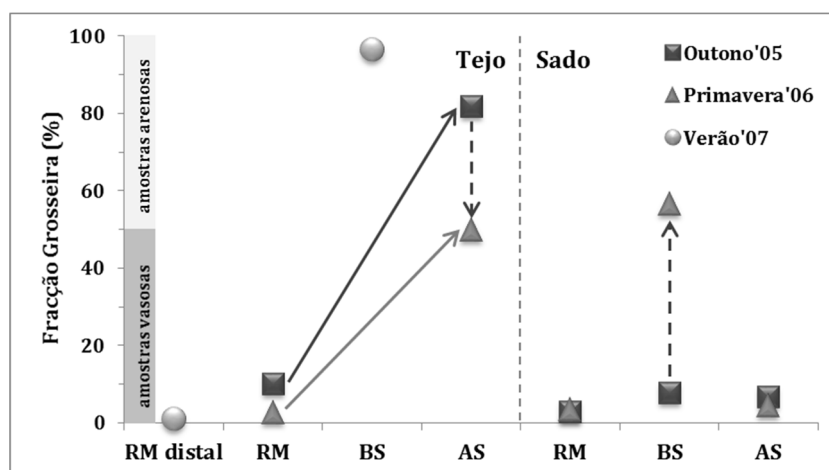


Figura VI. 12 – Variação da fracção grosseira ($> 63 \mu m$) em sedimentos superficiais (amostra total e fracção minerogénica) recolhidos ao longo do domínio intermareal do estuário do Tejo e do Sado em diferentes estações do ano.

O raso de maré do sapal do Faralhão (amostra FAR-S P0) no estuário do Sado é caracterizado em ambas as campanhas de amostragem (Outono de 2005 e Primavera de 2005) como sendo uma vasa sem conteúdo em carbonato de cálcio (Figura VI. 12 e Tabela VI. 1). No Outono de 2005, o baixo e o alto sapal são compostos por vasas ligeiramente arenosas ($\sim 7 - 8$ % de partículas de dimensão $>63 \mu m$) sem teor

em CaCO_3 detectável (Figura VI. 12 e Tabela VI. 1). Por sua vez, na Primavera de 2006 enquanto o alto sapal continua a ser constituído por um sedimento de granulometria predominantemente fina (vasa com 4,6% de dimensão $>63\ \mu\text{m}$) sem carbonato de cálcio, o sedimento do baixo sapal é distinto daquele que tinha sido recolhido na campanha de amostragem anterior, sendo a amostra FAR-S P4 recolhida na Primavera de 2006 no baixo sapal do Faralhão uma areia vasosa (56,7 % de partículas de dimensão $>63\ \mu\text{m}$, predominantemente grãos de quartzo) com fragmentos de gastrópodes, que são responsáveis por um teor em CaCO_3 de 3,4 % (Figura VI. 12 e Tabela VI. 1). Deste modo verifica-se que as diferenças texturais entre sedimentos dos diferentes ambientes intermareais são maiores no estuário do Tejo comparativamente às observadas no estuário do Sado.

Em termos da assinatura isotópica em Nd, verifica-se que no estuário do Tejo os sedimentos recolhidos no Outono de 2005 ($\epsilon_{\text{Nd}} = -9,4$) exibem valores de ϵ_{Nd} superiores aos sedimentos amostrados na Primavera de 2006 ($\epsilon_{\text{Nd}} = -8,0$ e $-6,9$), enquanto no estuário do Sado a situação é oposta, com os sedimentos a exibirem valores de ϵ_{Nd} entre $-7,1$ e $-6,1$ no Outono de 2005 e entre $-8,6$ e $-7,2$ na Primavera de 2006. O sedimento do raso de maré distal do sítio das Hortas (amostra SH) e do baixo sapal do Rosário (amostra ROS-T BS) amostrado no Verão de 2007 são caracterizados por valores de ϵ_{Nd} de $-7,1$ e de $-9,1$, respectivamente (Figura VI. 13 e Tabela VI. 2).

Do ponto de vista textural, os sedimentos vasosos amostrados no estuário do Tejo exibem ϵ_{Nd} entre $-9,4$ e $-6,9$, e os valores de ϵ_{Nd} das amostras arenosas ($\epsilon_{\text{Nd}} = -9,4$ a $-9,1$) encontram-se compreendidos dentro daquele intervalo. No estuário do Sado, os sedimentos vasosos exibem ϵ_{Nd} compreendidos entre $-8,3$ e $-6,1$, enquanto a areia vasosa recolhida na Primavera de 2006 (amostra FAR-S P4) tem um ϵ_{Nd} de $-8,6$. Verifica-se que entre estuários e independentemente da textura do sedimento, a assinatura isotópica em Nd é similar, variando entre valores de $-9,4$ a $-6,1$; mas existe tendencialmente um aumento do valor de ϵ_{Nd} do raso de maré para o alto sapal em ambos os domínios intermareais em estudo (Figura VI. 13).

Embora na maioria dos casos a assinatura isotópica em Nd da fracção minerogénica seja inferior à obtida na amostra total (Figura VI. 13 e Tabela VI. 2 e 3), não é possível verificar nenhum padrão de comportamento desta assinatura isotópica entre a amostra total e a fracção minerogénica do sedimento. Efectivamente, os sedimentos amostrados no estuário do Tejo possuem uma fracção minerogénica cujos valores de ϵ_{Nd} variam num estreito intervalo de valores ($\Delta \epsilon_{\text{Nd}} = 0,9$), enquanto nos sedimentos provenientes do estuário do Sado a assinatura isotópica em Nd da respectiva fracção minerogénica é ligeiramente mais ampla ($\Delta \epsilon_{\text{Nd}} = 2,0$) (Figura VI. 13 e Tabela VI. 3).

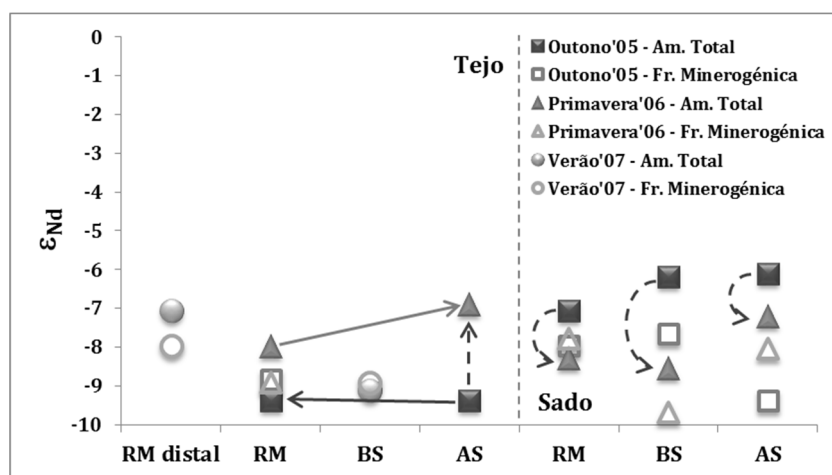


Figura VI. 13 – Variação da assinatura isotópica em Nd (ϵ_{Nd}) em sedimentos superficiais (amostra total e fracção minerogénica) recolhidos ao longo do domínio intermareal do estuário do Tejo e do Sado em diferentes estações do ano.

Uma vez que os sedimentos intermareais do estuário do Tejo e do Sado apresentam na sua globalidade (i.e. incluindo a componente bioclástica) um rácio $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ que varia entre 0,715020 e 0,725440 e é inferior ao obtido na sua fracção minerogénica (i.e. no sedimento após a remoção do carbonato de cálcio existente; $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0,724480 - 0,737432$) (Figura VI. 14 e Tabela VI. 2 e 3), é preciso ter em conta a eventual presença de partículas de carbonato de cálcio na composição do sedimento aquando da avaliação da sua assinatura isotópica em Sr. A eventual presença/ausência de uma componente bioclástica carbonatada no sedimento reflecte-se no teor em Ca, e consequentemente em Sr, do sedimento. Deste modo, verifica-se que nos sedimentos intermareais do estuário do Tejo estes elementos variam no seguinte intervalo de concentrações: 0,09 – 2,12% e 24 – 126 mg kg^{-1} (Figura VI. 15 e 16 e Tabela VI. 2), respectivamente, sendo nos sedimentos do raso de maré do sapal do Rosário (amostra ROS-T P1) que estes elementos alcançam os maiores teores de Ca (Outono de 2005: 2,1 %; Primavera de 2006: 1,7 %) e Sr (Outono de 2005: 126 mg kg^{-1} ; Primavera de 2006: 121 mg kg^{-1}). Porém, são as amostras com maior rácio Ca/Sr que exibem o menor rácio $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ – amostra ROS-T P1 (Ca/Sr = 168 mg kg^{-1} ; $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0,715093$), recolhida no Outono de 2005, e amostra BS (Ca/Sr = 188 mg kg^{-1} ; $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0,715367$), recolhida no Verão de 2007. Os sedimentos intermareais do estuário do Sado são caracterizados por teores de Ca entre 0,39 e 1,35 %, e um teor em Sr praticamente invariável (84 – 98 mg kg^{-1}) (Figura VI. 15 e 16 e Tabela VI. 2). Entre os sedimentos intermareais do estuário do Sado, a amostra FAR-S P4 recolhida na Primavera de 2006 é a que exhibe o maior rácio Ca/Sr, em resultado de um teor em Ca e em Sr de 1,4% e 84 mg kg^{-1} , respectivamente; o que se reflecte num rácio $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de 0,715020.

Após a dissolução da componente carbonatada do sedimento, os teores em Ca dos sedimentos intermareais do estuário do Tejo não excede os 0,4 % e os teores em Sr variam entre 12 e 95 mg kg^{-1} (Figura VI. 15 e 16 e Tabela VI. 3); ou seja, de modo geral estes dois elementos surgem na fracção

minerogénica do sedimento em concentrações inferiores às obtidas na amostra total. Com a excepção da amostra FAR-S P4 recolhida na Primavera de 2006 no baixo sapal do Faralhão ($\text{Ca} = 1,4 \%$, $\text{Sr} = 84 \text{ mg kg}^{-1}$), em todas as restantes amostras do estuário do Sado, independentemente da campanha de amostragem, o teor em Ca é $\leq 0,6 \%$ e o teor em Sr é praticamente invariante ($86 - 98 \text{ mg kg}^{-1}$) (Figura VI. 15 e 16 e Tabela VI. 3), o que reflecte a ausência de uma componente bioclástica no sedimento. Após a remoção da sua componente bioclástica, a amostra FAR-S P4 recolhida na Primavera de 2006 no baixo sapal do Faralhão passa a exhibir teores de Ca e Sr de $0,2\%$ e 46 mg kg^{-1} , enquanto as restantes amostras também submetidas ao mesmo processo químico, mas que não ostentavam uma componente bioclástica visível, apresentam teores de Ca ($0,3 - 0,5 \%$) e Sr similares entre si ($71 - 84 \text{ mg kg}^{-1}$) (Figura VI 15 e 16 e Tabela VI. 3). Porém, a componente minerogénica dos sedimentos intermareais do estuário do Sado exhibe sempre teores em Ca e em Sr inferiores aos obtidos para a amostra total.

No estuário do Tejo, os sedimentos recolhidos no raso de maré do Rosário (ROS-T P1) apresentam um rácio $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ inferior ao obtido em sedimentos do alto sapal do Rosário (ROS-T P6), independentemente de terem sido amostrados no Outono de 2005 ou na Primavera de 2006 (Figura VI. 14 e Tabela VI. 2). Tal resultado dever-se-á à presença de bioclastos nos sedimentos que constituem o raso de maré ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}_{\text{Out'05}} = 0,715093$; $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}_{\text{Prim'06}} = 0,719764$), de tal modo que a razão isotópica em Sr da fracção minerogénica destes sedimentos se traduz num rácio $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ superior ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}_{\text{Out'05}} = 0,729846$; $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}_{\text{Prim'06}} = 0,726663$) (Figura VI. 14 e Tabela VI. 2 e 3). Todavia, os sedimentos do raso de maré e alto sapal amostrados na Primavera de 2006 exibem rácios $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ superiores aos sedimentos recolhidos no Outono de 2005. Embora a textura dos sedimentos do baixo sapal (Verão 2007) e do raso de maré (Outono de 2005) do Rosário seja distinta, os seus rácios $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ são semelhantes ($\sim 0,715$), possivelmente por influência da presença de bioclastos carbonatados, uma vez que a assinatura isotópica em Sr da fracção minerogénica é de $\sim 0,7245$ e $\sim 0,7267$ (Tabela VI. 2 e 3), respectivamente. É o sedimento do raso de maré distal do Sítio das Hortas (amostra SH), recolhido no Verão de 2007, que exhibe o maior rácio $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, quer seja na amostra total ($0,725440$) como na fracção minerogénica ($0,737432$), sendo esta razão isotópica superior à obtida para a amostra ROS-T P1, que corresponde ao sedimento de um raso de maré proximal de textura similar (Figura VI. 14 e Tabela VI. 2 e 3).

O rácio $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ dos sedimentos amostrados ao longo do domínio intermareal do estuário do Sado tende a ser relativamente homogéneo, variando entre $0,718224$ e $0,720483$ no Outono de 2005 e entre $0,718825$ e $0,719216$ na Primavera de 2006; a excepção é a amostra FAR-S P4 recolhida no baixo sapal do Faralhão na Primavera de 2006, que devido à existência uma componente bioclástica que corresponde a $3,4\%$ de CaCO_3 , apresenta um rácio $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ inferior de $0,715020$ (Figura VI. 14 e Tabela VI. 2). Por sua vez, independentemente da época de amostragem, o valor da assinatura isotópica em Sr da fracção minerogénica dos sedimentos intermareais do estuário do Sado é semelhante ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}_{\text{Out'05}}$

= 0,724499 – 0,726625; $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}_{\text{Prim'06}} = 0,724877 - 0,728005$) (Figura VI. 14 e Tabela VI. 3). Ou seja, de um modo geral, não existe a evidência da ocorrência de sazonalidade na assinatura isotópica em Sr entre os pares de amostras de sedimento recolhidos no mesmo ambiente intermareal deste estuário.

Comparando a assinatura isotópica em Nd e Sr, entre as amostras de sedimento do raso de maré e do alto sapal recolhidos em cada um dos estuários, verifica-se que no Outono de 2005 os valores de ϵ_{Nd} e $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ são superiores no estuário do Sado; mas a situação inverte-se na Primavera de 2006, apesar de em termos do valor de ϵ_{Nd} a diferença entre estuários não ser significativa.

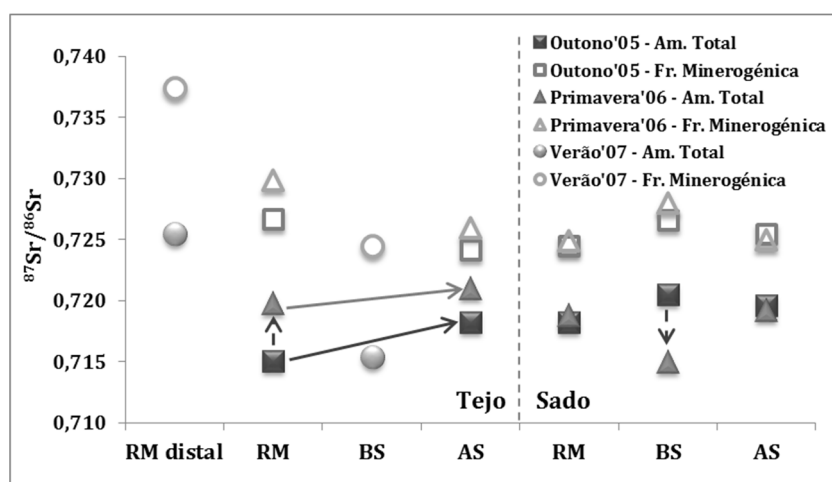


Figura VI. 14 – Variação da assinatura isotópica em Sr ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) em sedimentos superficiais (amostra total e fracção minerogénica) recolhidos ao longo do domínio intermareal do estuário do Tejo e do Sado em diferentes estações do ano.

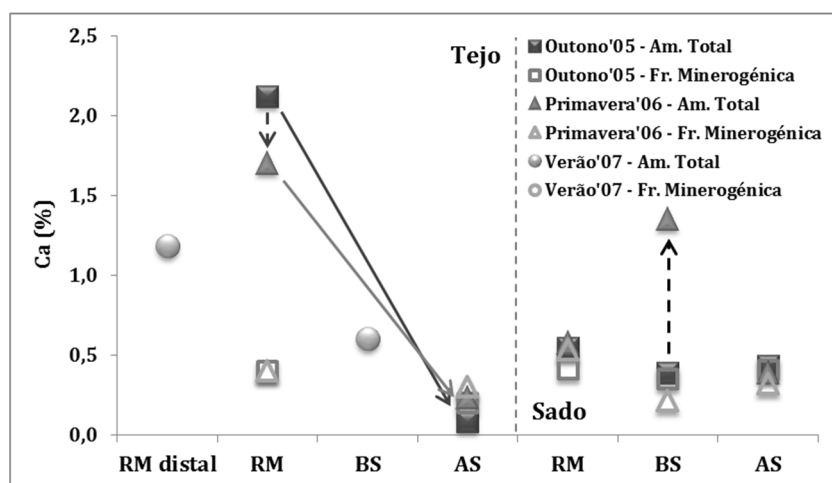


Figura VI. 15 – Variação do teor em cálcio (Ca) em sedimentos superficiais (amostra total e fracção minerogénica) recolhidos ao longo do domínio intermareal do estuário do Tejo e do Sado em diferentes estações do ano.

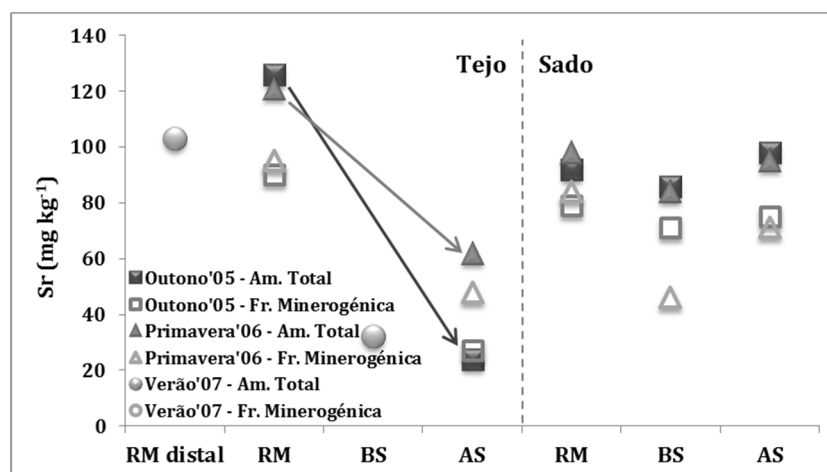


Figura VI. 16 – Variação do teor em estrôncio (Sr) em sedimentos superficiais (amostra total e fracção minerogénica) recolhidos ao longo do domínio intermareal do estuário do Tejo e do Sado em diferentes estações do ano.

VI.1.B. Caracterização da assinatura geoquímica elementar e isotópica ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ e $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$) do biota que coloniza os ambientes intermareais do estuário do Tejo e do Sado

No presente sub-capítulo apresenta-se o estudo geoquímico do molusco bivalve *Scrobicularia plana* e da planta macrófita *Spartina maritima*, e respectivo sedimento onde vivem, de modo a averiguar os padrões de distribuição dos elementos químicos e a ocorrência de fraccionação geoquímica entre os diferentes tecidos, o sedimento substrato e a água, e consequentemente verificar até que ponto estes organismos reflectem as assinaturas químicas do sedimento que colonizam e da água marinha. Todos os resultados da análise geoquímica e elementar dos tecidos destes organismos e respectivo sedimento substrato, encontram-se sintetizados nos anexos V. 2 a 6.

A *Scrobicularia plana*, vulgo lambujinha, surge em ambientes estuarinos intermareais, isto é em áreas abrigadas, com águas pouco profundas e de baixa salinidade. Vive enterrada, entre 10 a 25 cm de profundidade (Bryan *et al.*, 1980), em sedimentos essencialmente vasosos a areno-vasosos e ricos em detritos orgânicos (Guerreiro, 1998; Casagrande & Boudouresque, 2005), constituindo agregados que formam manchas descontínuas (Hughes, 1970). Apresenta uma ampla distribuição geográfica, desde a Noruega até ao Mediterrâneo e Nordeste de África, sendo comum no litoral Português, em particular na ria de Aveiro e estuário do Tejo (Silva & Batista, 2008, *in* Oliveira, 2012)). É um bivalve detritívoro que actua predominantemente como depositívoro, recolhendo o seu alimento directamente dos depósitos ricos em matéria orgânica existentes na superfície do sedimento adjacente à sua perfuração (Guerreiro, 1991; Hughes, 1969). Durante os períodos de emersão consegue capturar detritos com o sifão inalante, que percorre e suga a superfície do sedimento em direcção ao furo que formou para alcançar a

superfície, gerando deste modo marcas em forma de estrela (Hughes, 1969). Porém, nos períodos de imersão pode apresentar um comportamento suspensívoro, alimentando-se por filtração da matéria em suspensão na coluna de água (Hughes, 1969); neste caso, a *Scrobicularia plana* ingere uma mistura de fitoplâncton e partículas, assim como material sedimentar em suspensão (Hughes, 1969). As partículas de alimento são ingeridas através de uma corrente de água que desce pelo sifão até ao corpo do bivalve no qual são removidas, e posteriormente a água expelida pelo sifão exalante. A dimensão óptima das partículas alimentares situa-se entre 4 a 40 µm, sendo mais elevada entre 24 e 25 °C (Guerreiro, 1991). A *Spartina maritima*, vulgo morraça, é uma planta herbácea perene cujo tamanho oscila geralmente entre 15 e 50 cm. Em termos de distribuição geográfica, encontra-se restrita à faixa costeira Atlântica europeia e africana (Yannic *et al.*, 2004). Tende a ser uma espécie dominante no baixo sapal, e desempenha um papel fundamental como principal colonizadora dos rasos de maré. O modo como coloniza estes ambientes ocorre essencialmente por reprodução vegetativa a partir de fragmentos de rizomas transportados pelas correntes de maré. Uma vez enraizadas, estas plantas crescem em manchas circulares separadas por vasa não vegetada, podendo eventualmente coalescer num vegetado contínuo (Sánchez *et al.*, 2001). Devido a constituírem um conjunto denso de caules e folhas conseguem reduzir a velocidade do fluxo de maré, causando a deposição dos sedimentos em suspensão, que são por sua vez aprisionados pelas raízes, conduzindo à elevação da superfície topográfica.

A escolha destas duas espécies deve-se ao facto de se encontrarem amplamente distribuídas nos estuários portugueses, serem tolerantes a águas salobras, com uma longevidade relativamente elevada, abundantes e representativas da respectiva área de amostragem (organismos sésseis), sendo relativamente fáceis de amostrar e providenciando uma quantidade de tecido suficiente para análise. Tais características, conjuntamente com o facto de conseguirem acumular determinados elementos vestigiais em elevadas concentrações nos seus tecidos sem impactos letais, tornam ambas as espécies biomonitoras de contaminação dos sedimentos, uma vez que reflectem a qualidade do ambiente onde vivem

A bioacumulação é frequentemente um bom indicador integrativo da exposição química dos organismos em ecossistemas contaminados, e os moluscos e as macrófitas são considerados dos melhores biomonitoras para a avaliação de contaminação por metais e metalóides em ambientes aquáticos. É expectável que um organismo reflecta contaminação ambiental se tiver a capacidade de captar esses elementos proporcionalmente à sua concentração no meio ambiente; tal situação é mais provável de ocorrer em organismos que apresentem pouca capacidade em discriminar entre diferentes elementos, que são consequentemente acumulados independentemente das necessidades fisiológicas do organismo. Deste modo, assumindo que existe proporcionalidade entre as concentrações nos organismos e no meio ambiente, a sequência de concentrações dos diferentes elementos no organismo deverá reflectir a sequência observada na água e/ou no sedimento. Porém, a concentração de metais e metalóides nestes organismos raramente se correlaciona com a respectiva concentração total nos

sedimentos (Metcalf-Smith, 1994), uma vez que é função de várias variáveis tais como a concentração do elemento na água/sedimento, da forma físico-química em que se apresenta, a permeabilidade da membrana do organismo em causa, o tipo e a quantidade de alimento e o respectivo grau de contaminação, o estado fisiológico do organismo e as características do meio ambiente (Ravera, 2001). A acumulação dos diversos elementos analisados nos tecidos de cada um dos organismos em estudo relativamente ao sedimento que colonizam é avaliada pelo Factor de Bioacumulação (FB), um valor adimensional, matematicamente expresso por

$$FB = \frac{[elemento]_{tecido}}{[elemento]_{sedimento}};$$

considerando-se que um determinado elemento é significativamente acumulado num dado tecido quando o $FB > 1,2$. Os FB obtidos para os diferentes tecidos de *Scrobicularia plana* e *Spartina maritima* estão presentes nos anexos V. 7 a 10.

Os moluscos captam e acumulam nos seus corpos elementos essenciais, não essenciais (eg.: Be, Sr, Ba), e também tóxicos, sem efeitos nocivos uma vez que possuem uma variedade de mecanismos de desintoxicação eficazes para reduzir a toxicidade dos elementos captados (Ravera *et al.*, 2003); estes encontram-se dissolvidos na água ou são adquiridos através da ingestão de alimento (e.g. fitoplâncton) e de material particulado em suspensão. Independentemente do seu modo de captura, a passagem dos metais e metalóides para as células do organismo é dependente da respectiva capacidade em atravessar a membrana das células. A bioacumulação de metais e metalóides tanto pode ocorrer nos tecidos moles como na concha do organismo, mas geralmente concentram-se em quantidades muito superiores nos primeiros (incluindo o pé, guelras, manto e órgãos internos) (Tynan *et al.*, 2005); tal acumulação deve-se à baixa capacidade em discriminar entre elementos que são similares em determinadas características como o raio iónico (Metcalf-Smith, 1994). Diversos autores apontam parâmetros bióticos e abióticos distintos na influência da acumulação de metais nos tecidos moles dos moluscos, tais como época do ano, localização, salinidade e tamanho/peso. A *Scrobicularia plana* foi uma das primeiras espécies escolhida como biomonitor, tendo sido utilizada na avaliação da biodisponibilidade de metais vestigiais nas décadas de 1970 e 1980 em 30 estuários do SW de Inglaterra e País de Gales, cujos sedimentos apresentavam elevados teores em metais e metalóides em resultado de intensa actividade mineira verificada no decorrer do séc. XIX (Bryan *et al.*, 1980, 1985).

As macrófitas concentram nos seus tecidos grandes quantidades de diversas substâncias, tais como metais e metalóides, e são conseqüentemente úteis indicadores de contaminação local. Apesar destas só conseguirem capturar esses elementos, a partir da água estuarina e da água intersticial dos sedimentos, sob a forma solúvel, a absorção e adsorção de compostos inorgânicos por plantas aquáticas é facilitada pela grande superfície que possuem comparativamente ao seu volume e à elevada permeabilidade das suas membranas em permanente contacto com solutos (Ravera, 2001). A biodisponibilidade de metais

e metalóides depende do pH, potencial redox, salinidade, textura do sedimento e teor em matéria orgânica, entre outros factores (Williams *et al.*, 1994a *in* Reboreda *et al.*, 2008); porém, a actividade das raízes das plantas que colonizam o sapal pode modificar as características físico-químicas do sedimento, e consequentemente induzir variações na especiação e consequentemente na biodisponibilidade dos metais e metalóides, e influenciar o respectivo fracionamento geoquímico. Tal se deve ao facto de diversas espécies de plantas halófitas apresentarem a capacidade de oxidar os sedimentos envolventes, que se encontram frequentemente em ambiente redutor, em resultado da difusão do excesso de oxigénio não consumido pela biomassa subterrânea no sedimento envolvente, e ao oxidar as espécies reduzidas existentes no sedimento e água intersticial estas passam para a forma solúvel (Sundby *et al.*, 2003 *in* Caetano *et al.*, 2008) gerando-se um gradiente de concentração que força o movimento dos metais em direcção às raízes (Lacerda *et al.*, 1997 *in* Burke *et al.*, 2000)

Em termos de assinatura isotópica, os isótopos de Sr não são fraccionados por processos biológicos, quer envolvam o metabolismo de plantas ou animais, e consequentemente os rácios $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ em plantas e moluscos devem reflectir as fontes de Sr. Enquanto a assinatura isotópica do Sr em animais aquáticos se encontra relacionada com o ambiente em que vivem e com a respectiva dieta, no caso das plantas em geral o Sr disponível provém da meteorização da rocha parental, de contributos atmosféricos (i.e. catiões dissolvidos na água pluvial e presentes nas poeiras atmosféricas) e da água superficial e subterrânea em contacto com o seu substrato (Capo *et al.*, 1998; Kennedy *et al.*, 1998).

V.1.B.1. Caracterização sedimentológica e geoquímica de sedimentos intermareais do estuário do Tejo e do Sado colonizados por Scrobicularia plana e Spartina maritima

O sedimento SH que serve de substrato à *Scrobicularia plana* é uma vasa cinzenta (1% de fracção grosseira) com um elevado teor em matéria orgânica (9,4%), na qual não foi detectada a presença de carbonato de cálcio. As características texturais reflectem-se no teor em Si, Al e Ca de 23,7%, 9,4% e 1,2%, respectivamente (Tabela VI. 7). O teor em Na de 1,7% (Anexo V. 2) reflecte a presença de água intersticial salobra, uma vez que este sedimento provém de um ambiente de raso de maré que se encontra frequentemente imerso. Contudo, apresenta uma assinatura isotópica em Sr ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} \sim 0,725$, Tabela VI. 7) indicativa de uma fonte crustal continental. O conteúdo em Terras Raras ($\Sigma\text{TR} = 166 \text{ mg kg}^{-1}$, Anexo V. 6) do sedimento de raso de maré do Sítio das Hortas (amostra SH) apresenta um padrão de distribuição relativamente semelhante ao estabelecido para a UCC (Figura VI. 17); o valor máximo do rácio $\text{TR}_{\text{sedimento}}/\text{TR}_{\text{UCC}}$ de 1,4 é relativo ao Gd e ao Dy (Anexo V. 12). A existência de fracionamento entre os dois grupos de TR, do qual resulta um ligeiro enriquecimento em TR pesadas, reflecte-se num valor de 0,8 para os rácios $(\text{La}/\text{Gd})_{\text{N}}$ e $(\text{La}/\text{Yb})_{\text{N}}$; porém, ao nível das TR pesadas o padrão de distribuição é

sub-plano $((\text{Gd}/\text{Yb})_N = 1,0)$. Existe uma ligeira anomalia em Ce (Ce^*/Ce) e Eu (Eu^*/Eu), sendo ambas caracterizadas por um valor de 0,9 (Anexo V. 12).

Os sedimentos que a *Spartina maritima* coloniza no baixo sapal dos estuários em estudo são textural e composicionalmente distintos (Tabela VI. 7). No Sapal do Tejo o substrato, representado pela amostra ROS-T, é uma areia (96,5% de fracção grosseira), com uma componente bioclástica constituída por gastrópodes que é responsável por um teor em CaCO_3 de 1,5%; no estuário do Sado, o substrato, caracterizado através da amostra FAR-S, é uma areia vasosa (56,7% de fracção grosseira) cujo teor em CaCO_3 é de 3,4%. O facto de a amostra ROS-T ser essencialmente constituída por grãos de quartzo reflecte-se no elevado teor em Si (43%) e no baixo teor em Al (<1%); apesar da existência de bioclastos, o teor em Ca é de somente 0,6%. Por sua vez na amostra FAR-S os teores em Si, Al e Ca são de 33, 4,5 e 1,4%, respectivamente (Tabela VI. 7). O teor em Na na amostra FAR-S (1,0%) duplica o teor da amostra ROS-T (0,5%,) (Anexo V. 2), tal diferença devendo-se essencialmente à textura de cada amostra. Ambas exibem um rácio $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de $\sim 0,715$ (Tabela VI. 7) indicando rochas crustais continentais como fonte sedimentar; porém, os sedimentos que caracterizam o baixo sapal do Rosário e do Faralhão encontram-se empobrecidos em TR relativamente à UCC, exibindo um conteúdo em TR de 21 e 78 mg kg^{-1} (Anexo V. 6), respectivamente. Ambas as amostras apresentam um padrão de distribuição sensivelmente sub-plano (Figura VI. 17), embora exibam um ligeiro enriquecimento em TR pesadas (ROS-T: $(\text{La}/\text{Gd})_N = 0,9$ e $(\text{La}/\text{Yb})_N = 0,8$; FAR-S: $(\text{La}/\text{Gd})_N = 0,8$ e $(\text{La}/\text{Yb})_N = 0,9$). O sedimento caracterizado pela amostra ROS-T apresenta uma forte anomalia negativa em Eu ($\text{Eu}^*/\text{Eu} = 0,6$), enquanto na amostra FAR-S só se identifica um ligeira anomalia negativa em Ce ($\text{Ce}^*/\text{Ce} = 0,9$) (Anexo V. 12).

Tabela VI. 7 – Características sedimentológicas e geoquímicas dos sedimentos superficiais intermareais do estuário do Tejo e do Sado colonizados por *Scrobicularia plana* (SH) e *Spartina maritima* (ROS-T e FAR-S) (*n.d.* – não detectado).

Estuário	Localização	Ambiente Intermareal	Amostra	F.G. (%)	CaCO_3 (%)	M.O. (%)	Si (%)	Al (%)	Ca (%)	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$
Tejo	Sapal do Sítio das Hortas	raso de maré distal	SH	1,1	<i>n.d.</i>	9,4	23,7	9,4	1,2	0,725440
	Sapal do Rosário	baixo sapal	ROS-T	96,5	1,5	1,2	42,9	0,8	0,6	0,715367
Sado	Sapal do Faralhão	baixo sapal	FAR-S	56,7	3,4		33,1	4,5	1,4	0,715020

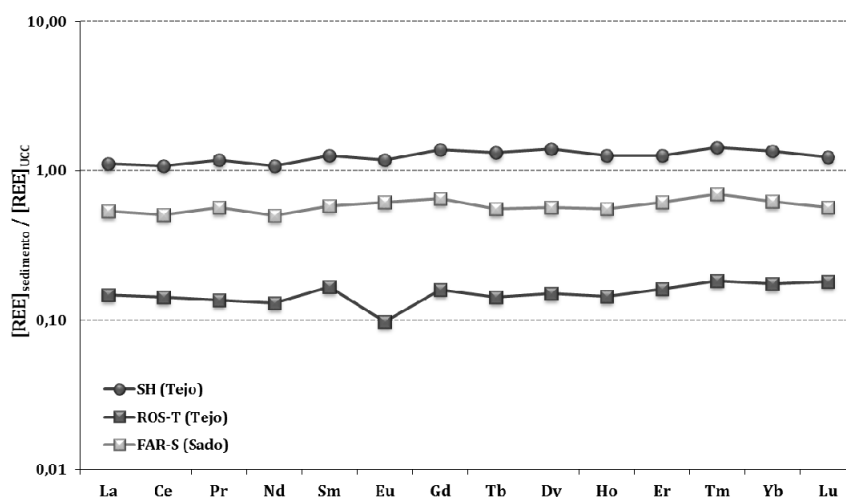


Figura VI. 17 – Padrão de distribuição dos teores em terras raras, normalizados relativamente à Crusta Continental Superior (UCC) dos sedimentos superficiais intermareais do estuário do Tejo e do Sado colonizados por *Scrobicularia plana* (SH) e *Spartina maritima* (ROS-T e FAR-S).

Do conjunto de 46 elementos presentes nos Anexos V. 2 a 5 os cinco elementos mais abundantes em qualquer uma das amostras correspondem a metais alcalinos e alcalino-terrosos, mas surgem por uma ordem de abundância relativa diferente: Fe < K < Na < Mg < Ca em SH, Fe < Ca < Na < K < Mg em ROS-T e Fe < K < Ca < Na < Mg em FAR-S. O Au é o elemento menos abundante nos sedimentos de substrato (SH: 7 mm kg⁻¹; Tejo: 2,5 mm kg⁻¹; Sado: 6 mm kg⁻¹), sendo a sua concentração uma a sete ordens de magnitude inferior à dos restantes elementos.

Relativamente aos metais e metalóides para os quais existem valores de concentrações pré-industriais e de referência (Tabela VI. 8) para o estuário do Tejo, constata-se que na amostra SH o elemento que surge em maior concentração é o Zn (205 mg kg⁻¹). O Zn e o Cr ocorrem nesta amostra em concentrações uma ordem de grandeza superior ao teor em Pb, Cu, As e Ni, e os metalóides Cd (0,3 mg kg⁻¹) e Hg (0,5 mg kg⁻¹) são os elementos que ocorrem em concentrações mais baixas. Estes elementos surgem em teores similares (e.g. Ni e Cu) ou superiores (até 5 vezes) às concentrações pré-industriais; estão compreendidos no intervalo de concentrações reportadas em sedimentos superficiais recolhidos em 2004 ao longo deste estuário, embora sejam bastante inferiores ao valor máximo. Comparativamente às concentrações médias obtidas por França *et al.* (2005) nos 20 cm superficiais do Sapal das Hortas a amostra SH exhibe um teor similar em Cu e Pb, mas superior em Zn e bastante inferior em Cd (Tabela VI. 8).

Tabela VI. 8 – Síntese de valores de concentrações de metais e metalóides no estuário do Tejo (^a Vale *et al.* (2008), ^b Canário *et al.* (2007)) e no Sapal das Hortas (^c França *et al.* (2005)).

ELEMENTO (mg kg ⁻¹)	CONCENTRAÇÃO PRÉ-INDUSTRIAL NO ESTUÁRIO DO TEJO ^a	CONCENTRAÇÃO REFERÊNCIA (2004) PARA OS SEDIMENTOS SUPERFICIAIS DO ESTUÁRIO DO TEJO ^{a, b}	CONCENTRAÇÃO MÉDIA NO SAPAL DAS HORTAS (0 - 20 cm) ^c	CONCENTRAÇÃO NO RASO DE MARÉ DISTAL DO SÍTIO DAS HORTAS (AMOSTRA SH)	CONCENTRAÇÃO MÉDIA NO SAPAL DO ROSÁRIO (0 - 20 cm) ^c	CONCENTRAÇÃO NO BAIXO SAPAL DO ROSÁRIO (AMOSTRA ROS- T)
Cr	43	5 - 592	-	100		<20
Ni	30	<200	-	33		3
Cu	26	2 - 593	28	26	63	8
Zn	56	máx. = 2854	168	205	321	52
As	15	1,9 - 1022	-	29		19
Cd	0,06	0,01 - 11	1,7	0,3	5,9	0,2
Hg	-	0,008 - 49	-	0,5		0,05
Pb	36	máx. = 2858	65	60	199	13

Similarmente ao que se observa em SH, na amostra ROS-T é o Zn que surge em concentrações mais elevadas (52 mg kg⁻¹) e o Cd e Hg os que ocorrem em concentrações mais baixas. Na amostra ROS-T os teores em Zn (52 mg kg⁻¹) e As (19 mg kg⁻¹) são idênticos aos valores estabelecidos como pré-industriais para o estuário do Tejo, mas o Cr, o Ni, o Cu e o Pb surgem em concentrações até 10 vezes inferiores. O Cd (0,2 mg kg⁻¹), embora seja deste conjunto de elementos aquele que surge em concentrações mais baixas na amostra ROS-T, é o único que excede as concentrações pré-industriais (Tabela VI. 8). Porém, todos os elementos ocorrem em teores que se encontram compreendidos no intervalo de concentrações que caracterizam a situação de referência dos sedimentos superficiais do estuário do Sado em 2004, embora concentrando-se os teores junto ao limite inferior desse intervalo (Tabela VI. 8). As concentrações médias de Cu, Zn, Cd e Pb obtidas por França *et al.* (2005) para os 20 cm superficiais do Sapal do Rosário excedem 6 a 30 vezes os teores detectados na amostra ROS-T, o que em parte pode ser justificado por diferenças texturais do sedimento (Tabela VI. 8).

Entre os elementos presentes na tabela VI. 9 também é o Zn (113 mg kg⁻¹) que apresenta a concentração mais elevada em FAR-S, sendo até quatro ordens de grandeza superior à concentração dos restantes elementos. Os seus teores encontram-se englobados no intervalo de concentrações que caracterizam a situação de referência para os sedimentos superficiais do estuário inferior do Sado em 2000/01, com excepção para o Cd cuja concentração é inferior. Também se constata que teores em Cu, Zn e Pb são concordantes ou ligeiramente inferiores às concentrações pré-industriais no Sapal do Faralhão e aproximadamente duas a quatro vezes inferiores à concentração média obtida nos 4 cm superficiais da sondagem FAR4 efectuada no seu alto sapal (Tabela VI. 9).

Tabela VI. 9 – Síntese de valores de concentrações de metais e metalóides no estuário do Sado (^a Caeiro, 2004).

ELEMENTO (mg kg ⁻¹)	CONCENTRAÇÃO PRÉ-INDUSTRIAL NO SAPAL DO FARALHÃO (SONDAGEM FAR4)	CONCENTRAÇÃO DE REFERÊNCIA (2000/01) PARA OS SEDIMENTOS SUPERFICIAIS DO ESTUÁRIO INFERIOR DO SADO ^b	CONCENTRAÇÃO MÉDIA NO ALTO SAPAL DO FARALHÃO (FAR4: 0 - 4 cm)	CONCENTRAÇÃO NO BAIXO SAPAL DO FARALHÃO (AMOSTRA FAR-S)
Cr	-	0,6 – 63	-	60
Cu	40 – 51	1 – 191	131	36
Zn	67 – 162	2 – 507	202	113
As	-	1 – 58	-	32
Cd	-	0,2 – 8	-	0,07
Hg	-	0,02 – 0,7	-	0,12
Pb	26 – 49	2 – 69	73	32

V.1.B.2. Caracterização geoquímica elementar da Scrobicularia plana do raso de maré distal do Sítio das Hortas (Estuário do Tejo)

Os cinco elementos mais abundantes na *Scrobicularia plana* são também os mais abundantes no sedimento que coloniza – Na, Mg, K, Ca e Fe, que correspondem a elementos essenciais; porém, em cada tecido exibem uma ordem de abundância diferente. Os elementos menos abundantes são o Au, o Lu, o Ta e o Tm. O teor dos elementos analisados é sempre mais elevado nas vísceras comparativamente ao músculo adutor e pé, até 15 e 26 vezes, respectivamente, com excepção para o Cu, cuja concentração máxima foi detectada no músculo adutor. Por sua vez, as concentrações elementares observadas no músculo adutor são maioritariamente superiores (até 8 vezes) às detectadas no pé (Anexos V. 2 a 6). Contudo, os padrões de distribuição dos factores de bioacumulação (FB) dos elementos analisados nos diferentes tecidos tendem a ser subparalelos entre si (Figura VI. 18 a 22, Anexos V. 7 a 10).

Os FB de metais alcalinos e alcalino-terrosos são superiores nas vísceras comparativamente ao músculo adutor e ao pé, podendo a diferença ser de duas ordens de grandeza (Figura VI. 18, Anexo V. 7). O Na (FB = 1,0 – 1,6), principal catião dissolvido na água marinha, é acumulado nas vísceras e no pé, enquanto no músculo adutor surge numa concentração idêntica à do sedimento. A ocorrência de Na em proporções idênticas ou superiores à do sedimento nos tecidos de *Scrobicularia plana* é justificável pelo facto de aproximadamente 80% da componente edível de moluscos bivalves (e.g.: amêijoia, mexilhão, ostra e lambujinha) ser composta por água (Oliveira, 2012); ou seja, os tecidos deste molusco bivalve encontram-se impregnados de água salobra cujo principal catião em solução é o Na⁺. Os metais alcalinos Li, Rb e Cs, e os metais alcalino-terrosos Be e Ba surgem nos tecidos de *Scrobicularia plana* em concentrações até 235 vezes inferiores às obtidas no sedimento de substrato. Os tecidos analisados exibem um menor empobrecimento em K, Mg, Ca e Sr, comparativamente aos elementos do mesmo grupo da Tabela Periódica, uma vez que estes elementos constituem, a seguir ao Na⁺, os principais catiões dissolvidos na água marinha.

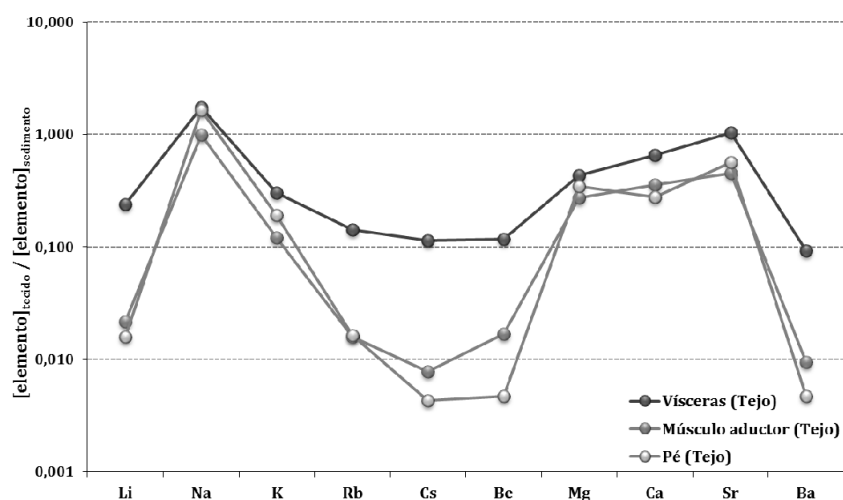


Figura VI. 18 – Factores de Bioacumulação (FB) de metais alcalinos e alcalino-terrosos nos tecidos de *Scrobicularia plana*.

No que diz respeito aos seguintes elementos de transição – Sc, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, e Zn, estes podem surgir nas vísceras em concentrações até cerca de 10 a 20 vezes superiores aos teores existentes no músculo aductor ou pé (Figura VI. 19 e Anexo V. 8), respectivamente. Em todos os tecidos analisados ocorre acumulação de Zn, sendo a concentração deste elemento cerca de duas a 8 vezes superior ao seu teor no sedimento de substrato. Somente para o Cu, é que a concentração no músculo aductor (98 mg kg⁻¹) é superior à concentração nas vísceras (60 mg kg⁻¹); ocorrendo a acumulação deste elemento em ambos os tecidos (FB = 3,1 e 1,9, respectivamente). Verifica-se que o Zn e o Cu encontram-se enriquecidos relativamente aos restantes elementos de transição mencionados; e por sua vez o Mn, o Co e o Ni relativamente ao Sc, V, Cr e Fe.

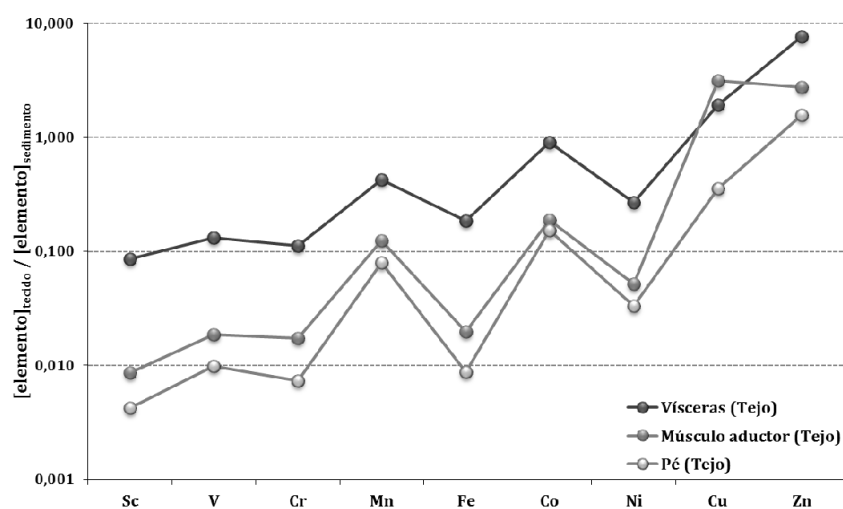


Figura VI. 19 – Factores de Bioacumulação (FB) de elementos de transição nos tecidos de *Scrobicularia plana*.

De um modo geral os elementos litófilos (maioritariamente elementos de elevado potencial iónico⁵), calcófilos e siderófilos surgem nos diferentes tecidos da *Scrobicularia plana* pela seguinte ordem vísceras << músculo adutor < pé (Figura VI. 20 e 21 e Anexo V. 9). Os elementos de elevado potencial iónico (Ti – Ta) são aqueles que apresentam os FB mais baixos (vísceras: 0,3 – 0,5; músculo adutor: 0,003 – 0,004; pé: 0,002), embora individualmente não sejam necessariamente os elementos que surgem em menor concentração em cada um dos tecidos analisados. O Mo apresenta uma anomalia positiva que se traduz em rácios $(\text{Mo}/\text{Ta})_{\text{N}}$ entre 26 e 150 e $(\text{Mo}/\text{W})_{\text{N}}$ entre 3 a 5, cujos valores máximos são relativos ao pé (Figura VI. 20). Quanto aos elementos calcófilos e siderófilos presentes na Figura VI. 21, verifica-se que todos estes elementos (Ag, Cd, Au e Hg) são acumulados nas vísceras (FB = 1,5 - 22), com excepção do As (FB = 1,0) e do Pb (FB = 0,6).

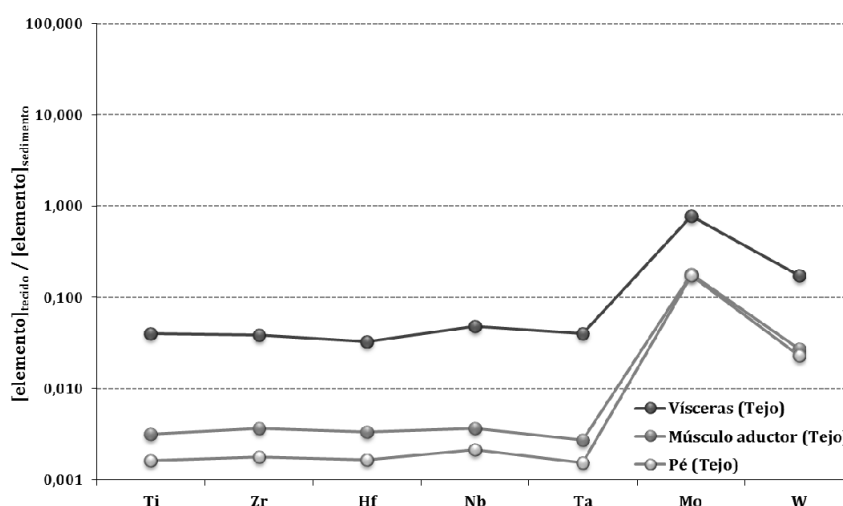


Figura VI. 20 – Factores de Bioacumulação (FB) de elementos de litófilos e siderófilos nos tecidos de *Scrobicularia plana*.

⁵ Do inglês “High Field Strength Elements” (HFSE)

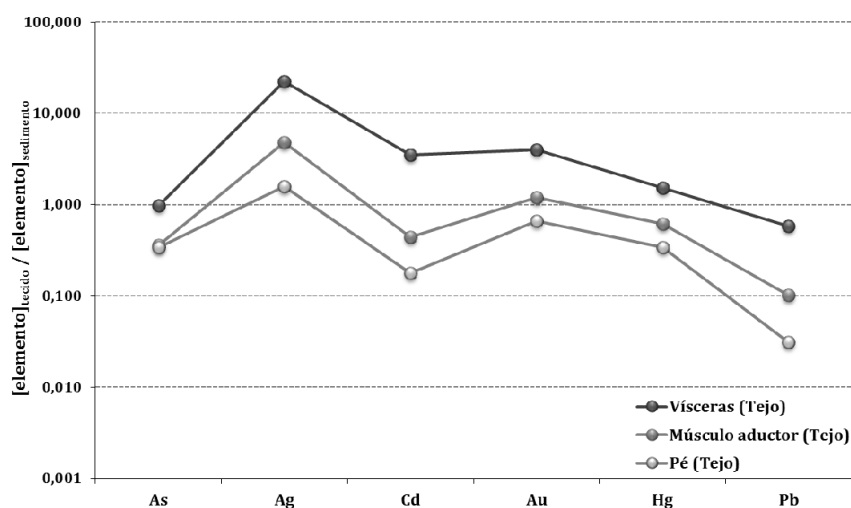


Figura VI. 21 – Factores de Bioacumulação (FB) de elementos calcófilos e siderófilos nos tecidos de *Scrobicularia plana*.

Nos tecidos de *Scrobicularia plana* verifica-se um incremento no teor total em TR (ΣTR) pela seguinte ordem pé < músculo aductor << vísceras (Anexo V. 6), sendo o ΣTR nas vísceras (24 mg kg^{-1}) entre 3 e 5 vezes superior ao dos restantes tecidos; porém, de um modo global existe um empobrecimento destes elementos nos tecidos analisados ($\Sigma TR = 1 - 24 \text{ mg kg}^{-1}$) relativamente ao sedimento ($\Sigma TR = 166 \text{ mg kg}^{-1}$) colonizado por *Scrobicularia plana* numa proporção de uma a duas ordens de grandeza. Em todos os tecidos analisados o teor em TR_{leves} é 7 a 9 vezes superior ao teor em TR_{pesadas} , verificando-se um incremento do rácio $(\Sigma TR_{\text{leves}})/(\Sigma TR_{\text{pesadas}})$ que acompanha o aumento do ΣTR , assim como do ΣTR_{leves} e do $\Sigma TR_{\text{pesadas}}$ (Anexo V. 6).

Os padrões de distribuição em TR dos tecidos de *Scrobicularia plana* normalizados relativamente ao sedimento que colonizam são sub-paralelos (Figura VI. 22); contudo os valores diferem uma a duas ordens de magnitude (Anexo V. 10). Apesar dos valores de $(\Sigma TR_{\text{leves}})_N/(\Sigma TR_{\text{pesadas}})_N$ de 0,6 – 0,7 indicarem uma maior proporção de TR_{pesadas} relativamente às TR_{leves} , em termos de valores normalizados relativamente ao sedimento, o rácio $(La/Yb)_N$ de 1,2 – 1,4 indica um enriquecimento em TR_{leves} que é superior nas vísceras comparativamente ao observado no músculo aductor e pé (Anexo V. 11). Destaca-se nos três perfis de distribuição em TR uma anomalia negativa no Gd que afecta os valores dos rácios $(La/Gd)_N$ e $(Gd/Yb)_N$ que indicam perfis mais planos que os observados, e que gera uma anomalia positiva em Eu ($Eu/Eu^* = 1,3 - 1,4$). A análise dos padrões de distribuição em TR normalizados relativamente ao sedimento colonizado pela *Scrobicularia plana* indicam a presença de uma ligeira anomalia em Ce ($Ce/Ce^* = 1,1 - 1,2$).

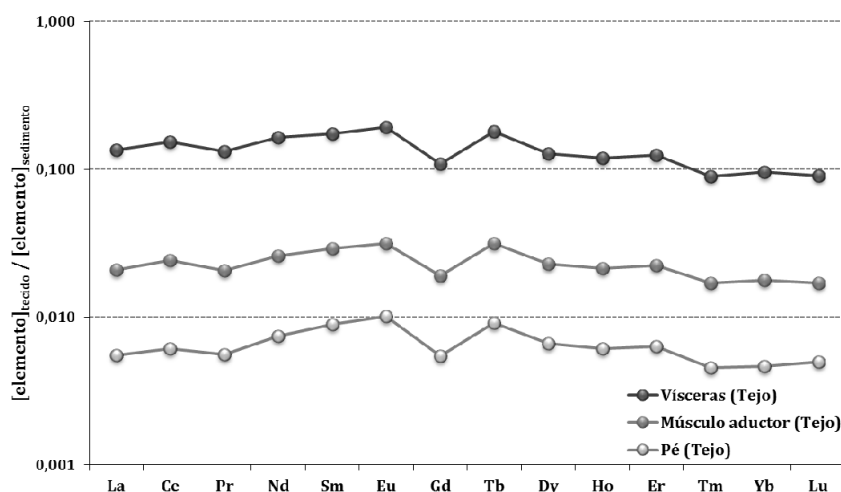


Figura VI. 22 – Factores de Bioacumulação (FB) de elementos de terras raras (TR) nos tecidos de *Scrobicularia plana*.

Em suma, o Zn e a Ag são os únicos elementos que são acumulados em todos os tecidos dos espécimes de *Scrobicularia plana* provenientes do raso de maré distal do Sítio das Hortas (estuário do Tejo), sendo a Ag aquele que exhibe os FB mais elevados (FB = 1,6 - 22), essencialmente ao nível das vísceras e do músculo aductor; estes dados vão de encontro aos resultados de diversos estudos que indicam este elemento como o mais intensamente acumulado em alguns invertebrados marinhos, incluindo a *Scrobicularia plana* (Bryan, 1985, in Luoma *et al.*, 1995). Embora diversos estudos apontem para a importância relativa do sedimento ingerido como fonte de metais e metalóides em invertebrados aquáticos depositívoros, para esta espécie os elementos em solução na água podem ser uma fonte potencialmente significativa para a acumulação de metais nos seus tecidos devido à quantidade de água que ingere pelo ao modo como se alimenta (Kalman *et al.*, 2014). Kalman *et al.* (2014) demonstraram que os elementos dissolvidos na água constituem a principal fonte de Ag e Zn presente em espécimes de *Scrobicularia plana* de diferentes estuários do Reino Unido, contabilizando 66 – 99% e 52 – 98% da acumulação total; porém, anteriormente já tinha sido sugerido por Bryan (1985, in Luoma *et al.*, 1995) que acumulação de Ag em espécies depositívoras pode ocorrer por ingestão de Ag associada ao sedimento ou em solução. A retenção de Ag em revestimentos de agregados amorfos favorece a acumulação de Ag nos sedimentos e consequentemente a sua ingestão por organismos detritívoros, mas em ambientes marinhos e estuarinos este elemento tende a associar-se ao Cl, evitando a sua precipitação e deste modo uma porção de Ag permanece em solução (Luoma *et al.*, 1995). Um dos complexos que se forma é o $AgCl^0$ que apresenta uma elevada biodisponibilidade possivelmente devido à sua baixa polaridade o que facilita a sua difusão ao longo de membranas biológicas (Luoma *et al.*, 1995). Ou seja, tanto a água como o sedimento são vias importantes de exposição do bivalve a estes elementos, porém a importância relativa de cada um varia em função de concentrações de cada elemento na água e no sedimento e de acordo com a geoquímica de cada um dos compartimentos (Kalman *et al.*, 2014). Outros

elementos que são acumulados por este bivalve, mas essencialmente ao nível das vísceras, são o Au (FB = 4,0), o Cd (FB = 3,5), o Cu (FB = 1,9), o Na (FB = 1,7) e o Hg (FB = 1,5); e entre estes, somente o Na e o Cu são acumulados no pé (FB_{Na} = 1,6) e no músculo adutor (FB_{Cu} = 3,2), respectivamente. Em moluscos bivalves é bastante comum a absorção de Au coloidal pelas células do manto através de processos de pinocitose⁶ (Berelander & Nakahara, 1966, *in* Bryan & Langston, 1992). Por sua vez, a captação de Cd pela *Scrobicularia plana* tem uma componente sedimentar, havendo uma relação entre o teor deste metal nos sedimentos e nos tecidos que é relativamente constante, independentemente do seu conteúdo no sedimento (Ray *et al.*, 1979, *in* França *et al.*, 2005). O Cu, à semelhança do Zn, é um micronutriente essencial e esta espécie, assim como a maioria dos organismos marinhos, desenvolveu mecanismos para regular a acumulação deste metal nos seus tecidos, mesmo na presença de concentrações variáveis ao nível da água, sedimento e alimento (Neff, 2002). De acordo com Robinson *et al.* (1993, *in* Neff, 2002) parte do Cu acumulado a partir do sedimento por organismos depositívoros pode estar presente nas vísceras de uma forma não assimilada. As partículas de sedimento também podem ser uma via dominante para a captação de Hg em organismos aquáticos (Bryan & Langston, 1992), tendo sido detectada uma forte correlação entre a taxa de bioacumulação anual de Hg em espécimes *Scrobicularia plana* da Ria de Aveiro (Portugal) e a concentração de Hg associado à matéria particulada em suspensão (Coelho *et al.*, 2006) e um aumento das concentrações deste metalóide na *Scrobicularia plana* a acompanhar o incremento da contaminação ambiental (Coelho *et al.*, 2006; Coelho *et al.*, 2007; Coelho *et al.*, 2014).

Os metais são particularmente fixados em órgãos específicos como a glândula digestiva especialmente em períodos de contaminação intensa (Ruiz & Saiz-Salinas, 2000), que se encontra envolvida no transporte, regulação e reciclagem de partículas de alimento (sedimento) que são enriquecidas em metais (Cheggour *et al.*, 2000). Cheggour *et al.* (1990) constatou que o tubo digestivo, juntamente com o hepatopâncreas, são os principais pontos de acumulação de quase todos os metais, tendo Bryan & Uysal (1978) concluído que mais de 75% do conteúdo em Cd (3,4 – 31 mg kg⁻¹), Co (27 – 121 mg kg⁻¹), Cr (3,9 – 12,8 mg kg⁻¹), Ni (6,6 – 25 mg kg⁻¹), Pb (235 – 983 mg kg⁻¹) e Zn (3270 – 11400 mg kg⁻¹) de espécimes de *Scrobicularia plana* do estuário do rio Tamar (SW Inglaterra) se encontrava concentrado na glândula digestiva. O estudo de tecidos distintos de espécimes de *Scrobicularia plana* provenientes do estuário de Bilbao, uma das áreas costeiras mais poluídas do Norte de Espanha, demonstra que as concentrações em Zn (8014 mg kg⁻¹), Cd (458 mg kg⁻¹) e Pb (1160 mg kg⁻¹) neste órgão são muito superiores às dos restantes tecidos analisados, correspondendo a FB de 12, 92 e 7, respectivamente. Porém, o Fe ocorreu predominantemente no manto (2690 mg kg⁻¹) do bivalve e o Cu aparentou

⁶ A **pinocitose** é um processo pelo qual as células vivas absorvem material (e.g., moléculas, pedaços de detritos ou outras células) em solução aquosa por transporte em massa através da membrana celular. Neste processo a membrana celular invagina, desenvolvendo uma vesícula no citoplasma designada de pinossoma a qual engloba as substâncias incorporadas.

uma distribuição mais homogênea nos diferentes tecidos analisados (45 - 97 mg kg⁻¹) (Ruiz & Saiz-Salinas, 2000). A análise química de indivíduos do estuário marroquino Bou Regreg indica que é no conjunto glândula digestiva e tubo que ocorrem os teores mais elevados de Ni (36 mg kg⁻¹), Cu (40 mg kg⁻¹), Zn (670 mg kg⁻¹) e Pb (73 mg kg⁻¹); todavia somente o Zn é acumulado na espécie em questão, surgindo nos seus tecidos moles em concentrações que duplicam as detectadas nos sedimentos do local de amostragem (Cheggour *et al.*, 1990). Num estudo semelhante, efectuado com espécimes recolhidos mensalmente ao longo dos anos de 1994 e 1995, em três estações de amostragem no estuário marroquino Oum er Rbia, verificou-se que: (1) a *Scrobicularia plana* só acumula Zn (sedimento = 99 - 350 mg kg⁻¹; biota = 170 - 575 mg kg⁻¹), (2) o Cd surge em concentrações semelhantes no biota (<3 mg kg⁻¹) e no sedimento (0,3 - 3,9 mg kg⁻¹), e (3) as concentrações em Mn, Ni, Pb e Fe no sedimento excedem as determinadas nos tecidos moles do bivalve (Cheggour *et al.*, 2000). De um modo geral, os elementos analisados ocorrem na glândula digestiva em concentrações ligeiramente superiores aos restantes tecidos analisados, com excepção para o Cu e o Cd. Complementarmente, ensaios laboratoriais efectuados em espécimes de *Scrobicularia plana*, recolhidos em Março de 2010, na baía de Bourgneuf (França), demonstraram que aquando da presença de nanopartículas de Au na água, estas surgem em maior quantidade na glândula digestiva, especialmente a nível do núcleo celular, comparativamente às guelras (Joubert *et al.*, 2013).

Os FB em Cu, Cd, Ni, Mn, Zn e Fe determinados para espécimes de *Scrobicularia plana* de quatro estuários do NW de Marrocos - Loukkos, Sebou, Bou Regreg e Oum er Rbia, indicam acumulação em Cd, Ni e Mn (FB = 1,6, 1,3 e 2,2, respectivamente) nos tecidos de espécimes do estuário de Loukkos e somente em Fe (FB = 1,7) nos tecidos de espécimes do estuário de Oum er Rbia (Cheggour *et al.*, 2005). Contudo, é preciso fazer a ressalva que os indivíduos analisados nesse estudo foram submetidos a um processo de depuração durante 36 horas de modo a expelir os metais associados a partículas de sedimento eventualmente presentes nas vísceras; o que em parte poderá justificar o facto de não se observar a acumulação de certos metais como o Cu e o Zn, à semelhança do que acontece nas vísceras dos espécimes analisados na presente dissertação. No estudo de Cheggour *et al.* (1990), os espécimes recolhidos em 1986 ao longo do estuário de Bou Regreg foram analisados quanto ao seu conteúdo em Fe, Mn, Zn, Cr, Ni, V, Cu e Pb, após uma etapa de depuração de 18 horas, tendo-se verificado variações sazonais significativas nas concentrações destes elementos, e que correspondem a diferentes fases do ciclo reprodutivo desta espécie; deste conjunto de metais somente ocorreu a acumulação de Zn na parte edível em teores duas vezes superiores ao do respectivo sedimento.

De um total de 10 elementos analisados na parte edível de espécimes do bivalve em causa, amostrados em Janeiro, Maio e Dezembro de 1991 no estuário de Bilbao (N Espanha), após uma fase de depuração durante uma semana, somente três (Cd, Co e Zn) se encontravam bioacumulados, mas somente nos meses de Maio (FB_{Cd} = 10,0; FB_{Co} = 2,6; FB_{Zn} = 3,7) e Dezembro (FB_{Cd} = 7,5; FB_{Co} = 1,7; FB_{Zn} = 2,6).

Contudo, em termos de concentração elementar, os valores mais elevados foram detectados em Janeiro, ocorrendo um decréscimo em Maio e posteriormente em Dezembro, similarmente ao que se observa nos sedimentos; ou seja, as concentrações destes três elementos em particular na parte edível de *Scrobicularia plana* reflectem a evolução temporal da contaminação dos sedimentos, mas a um ritmo mais lento (Ruiz & Saiz-Salinas, 2000). De um total de 10 elementos analisados na parte edível de espécimes de *Scrobicularia plana*, amostrados em quatro locais distintos do estuário de Bidasoa (fronteira franco-espanhola), verificou-se que as concentrações de Ag, Cd, Cu, Pb e Zn acompanham o padrão de distribuição destes metais e metalóides nos sedimentos (fracção < 100 µm) que colonizam; contudo, o Zn foi o único metal bioacumulado (FB = 1,8 – 4,7) (Saiz-Salinas *et al.*, 1996).

Os resultados da análise química da parte edível de espécimes de *Scrobicularia plana* amostrados no primeiro semestre de 2003 em três sapais do estuário do Tejo (Sítio das Hortas e Rosário, na margem esquerda, e São João da Talha, na margem direita) por França *et al.* (2005) estão presentes na tabela VI. 10. Os espécimes do sapal do Rosário foram os que exibiram as maiores concentrações em Cu, Cd, Pb e Zn. De um modo geral, os espécimes de São João da Talha exibiram teores inferiores comparativamente aos espécimes amostrados na margem esquerda do estuário, não se verificando a acumulação de nenhum dos metais (FB ≤ 0,6). Verificou-se a acumulação de Zn (FB = 2,8) e Cu (FB = 2,4) nos espécimes do sapal do Sítio das Hortas, enquanto nos indivíduos do sapal do Rosário só se observou acumulação de Zn (FB = 2,3) e a ocorrência de concentrações em Cu semelhantes às que caracterizam o sedimento (FB = 1,1).

As concentrações obtidas por França *et al.* (2005) em espécimes do sapal do Sítio das Hortas encontram-se compreendidas no intervalo de concentrações apresentado na presente dissertação (Tabela VI. 10), com excepção do Cu. Contudo, no estudo de França *et al.* (2005) verifica-se que (1) apesar do teor em Cu (66 mg kg⁻¹) exceder ligeiramente o valor máximo obtido no presente estudo, de 66 mg kg⁻¹ no músculo adutor, o respectivo FB é menor; (2) a parte edível de *Scrobicularia plana* apresenta um FB de 2,8, semelhante ao obtido no presente estudo no músculo adutor (FB = 2,7); (3) não ocorre acumulação de Cd na *Scrobicularia plana*, enquanto nos espécimes amostrados no raso de maré distal do Sítio das Hortas no Verão de 2007 existia 3,5 vezes mais Cd nas vísceras relativamente ao sedimento; e (4) em nenhuma das situações se verificou acumulação em Pb.

Tabela VI. 10 – Concentração de metais na parte edível de espécimes de *Scrobicularia plana* de diferentes áreas intermareais do estuário do Tejo, e respectivo Factor de Bioacumulação (^a França *et al.*, 2005).

ELEMENTO	SÍTIO DAS HORTAS ^a		ROSÁRIO ^a		SÃO JOÃO DA TALHA ^a		SÍTIO DAS HORTAS (PRESENTE ESTUDO)	
	mg kg ⁻¹	FB	mg kg ⁻¹	FB	mg kg ⁻¹	FB	mg kg ⁻¹	FB
Cu	66	2,4	67	1,1	21	0,2	11 – 60	0,4 – 3,2
Cd	1,0	0,6	3,9	0,7	0,9	0,2	0,05 – 1,0	0,2 – 3,5
Pb	27	0,4	74	0,4	14	0,1	2 – 35	0,03 – 0,6
Zn	474	2,8	728	2,3	271	0,6	319 – 1560	1,6 – 7,6

V.1.B.3. Caracterização geoquímica elementar da *Spartina maritima* do baixo sapal dos estuários do Tejo e Sado

De um modo geral os cinco elementos mais abundantes nos tecidos de *Spartina maritima* de ambos os estuários (Anexos V. 2 a 5) correspondem aos metais alcalinos e alcalino-terrosos que surgem em maior quantidade nos sedimentos colonizados por esta planta halófita, e distribuem-se na seguinte ordem: Na < K < Mg < Ca < Fe. As raízes dos espécimes do estuário do Sado constituem uma excepção porque os mesmos elementos surgem numa ordem de abundância distinta – Na < K < Fe < Mg < Ca. Os elementos menos abundantes nos tecidos de *Spartina maritima*, independentemente do estuário onde se efectuou a amostragem, são o Au, o Lu, o Ta e o Tm.

Os padrões de distribuição dos FB em metais alcalinos e alcalino-terrosos nos tecidos de espécimes de *Spartina maritima* proveniente dos estuários do Tejo e do Sado são similares, embora geralmente os FB sejam superiores nos tecidos de espécimes do Tejo; por exemplo, as raízes exibem valores entre ~3 a 13 vezes superiores aos FB obtidos no mesmo tecido dos espécimes recolhidos no estuário do Sado (Figura VI. 23 e Anexo V. 7). O Na é o metal alcalino que surge em teores mais elevados nos tecidos desta espécie comparativamente aos teores existentes no sedimento, correspondendo a FB superiores a 1,2 quer nos espécimes provenientes do estuário do Tejo (FB = ~5 – 10) como do Sado (FB = 1,3 – 2,3). Em termos de metais alcalino-terrosos é o Mg que apresenta teores superiores nos diferentes tecidos proporcionalmente aos detectados no sedimento. O K e o Mg, ambos elementos essenciais, são a seguir ao Na os elementos que apresentam FB mais elevados, sendo de um modo geral acumulados em todos os tecidos de *Spartina maritima* proveniente do estuário do Tejo (FB = ~2 – 7 e ~3 – 8), excepto o Mg nos rizomas (FB = 1,1), enquanto nos espécimes recolhidos no estuário do Sado só se verifica uma ligeira bioacumulação de Mg ao nível das raízes (FB = 1,3). Os elementos Li, Rb e Cs encontram-se fortemente empobrecidos nos tecidos relativamente ao sedimento, e exibem FB até cerca de 2600 e 800 vezes inferiores ao Na e ao K, respectivamente. Em termos de metais alcalino-terrosos os FB indicam que o Mg

e o Sr se encontram enriquecidos relativamente ao Be, Ca e Ba, havendo somente acumulação de Sr (FB = 1,6) nas raízes dos espécimes do estuário do Tejo.

Relativamente aos elementos de transição, nos tecidos de *Spartina maritima* do estuário do Tejo somente ocorre acumulação de Co, Cu, e Zn ao nível das raízes (Figura VI. 24 e Anexo V. 8), exibindo os seguintes FB: 1,5, ~3 e ~6, respectivamente. Também ocorre a acumulação de Zn nas folhas (FB = 1,4), e embora o teor deste metal nos caules (63 mg kg^{-1}) exceda ligeiramente o teor deste metal no sedimento (52 mg kg^{-1}) o respectivo FB não excede o valor de 1,2 (AnexoS V. 3 e 8). Para os espécimes do estuário do Sado observa-se que os FB são superiores nas raízes comparativamente aos restantes tecidos analisados; porém, neste tecido somente ocorre bioacumulação de Cu (FB = ~2) e Zn (FB = ~3).

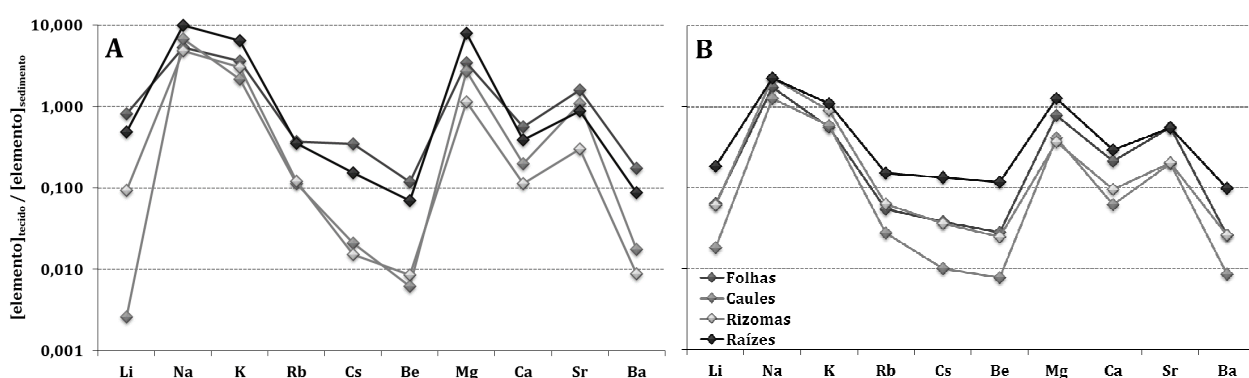


Figura VI. 23 – Factores de Bioacumulação (FB) de metais alcalinos e alcalino-terrosos nos tecidos de espécimes de *Spartina maritima* do (A) estuário do Tejo e do (B) estuário do Sado.

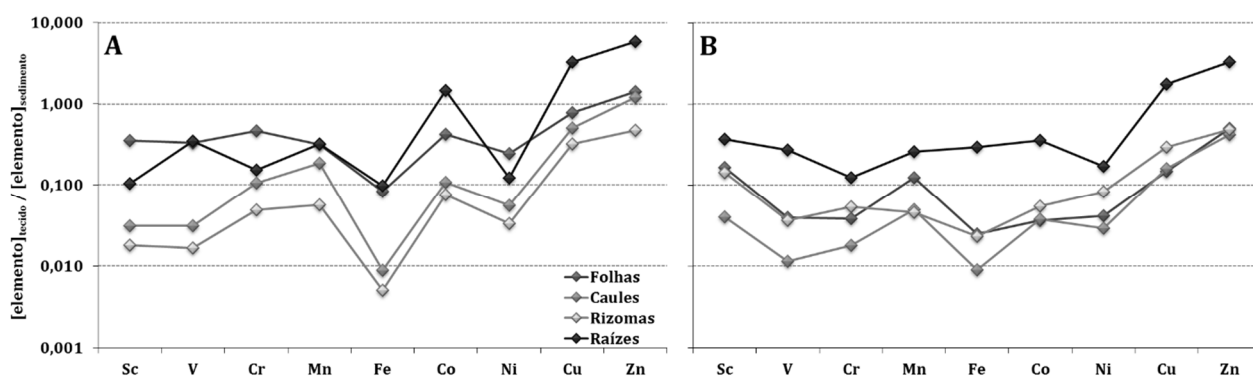


Figura VI. 24 – Factores de Bioacumulação (FB) de elementos de transição e do As nos tecidos de espécimes de *Spartina maritima* do (A) estuário do Tejo e do (B) estuário do Sado.

O conjunto composto pelos elementos de elevado potencial iónico conjuntamente com o Mo e o W surge ao longo dos diferentes tecidos de *Spartina maritima* proveniente do estuário do Tejo em teores entre 4 a 550 vezes inferiores aos do sedimento que constitui o substrato (Figura VI. 25A e Anexos V. 4 e 9), existindo um incremento dos FB, cujos padrões de distribuição são de um modo geral subparalelos, pela seguinte ordem decrescente: folhas > raízes > caules > rizomas. O padrão de distribuição dos FB deste conjunto de elementos nos espécimes de *Spartina maritima* do estuário do Sado (Figura VI. 25B) é semelhante ao observado relativamente à *Scrobicularia plana* do estuário do Tejo (Figura VI. 20) e em espécimes de *Spartina maritima* do estuário do Lima e Mira (Moreira *et al.*, 2010), verificando uma similariedade dos FB desde o Ti ao Ta e ocorrendo uma notória anomalia positiva em Mo (Mo/Ta = 20 – 64; Mo/W = 7 – 36). Embora o teor destes sete elementos nos diferentes tecidos de *Spartina maritima* do estuário do Sado nunca exceda o teor detectado no sedimento, os FB incrementam na seguinte ordem: caules < rizomas ~ folhas < raízes (Figura VI.25B e Anexos V. 4 e 9).

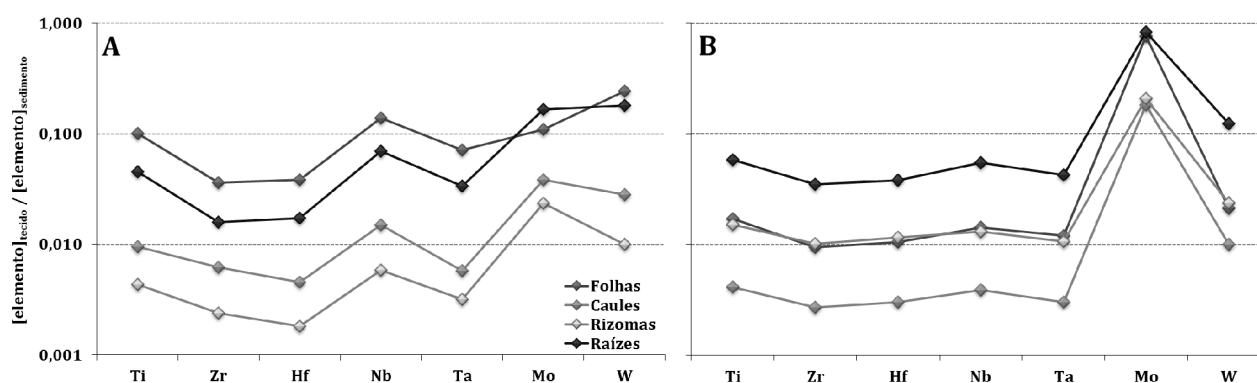


Figura VI. 25 – Factores de Bioacumulação (FB) de elementos litófilos e siderófilos nos tecidos de espécimes de *Spartina maritima* do (A) estuário do Tejo e do (B) estuário do Sado.

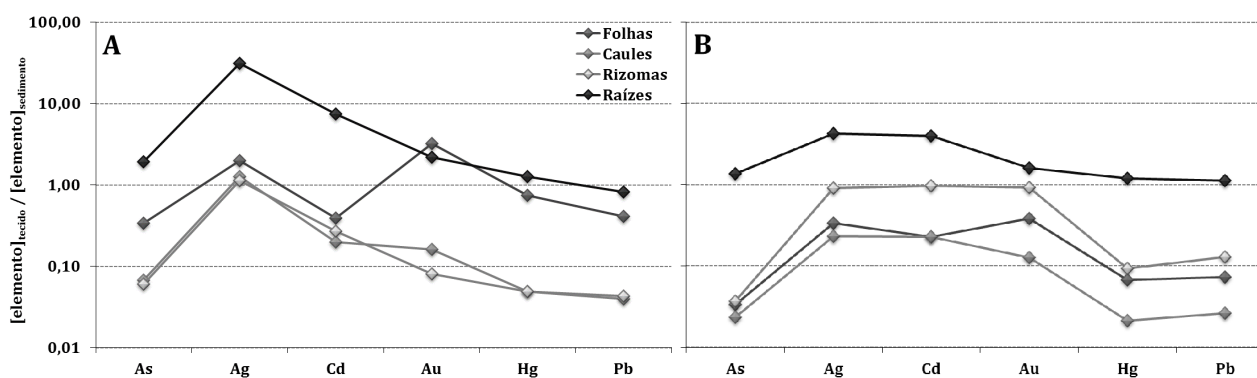


Figura VI. 26 – Factores de Bioacumulação (FB) de elementos calcófilos e siderófilos nos tecidos de espécimes de *Spartina maritima* do (A) estuário do Tejo e do (B) estuário do Sado.

Independentemente do local de amostragem ocorre acumulação de $Au < Cd < Ag$ nas raízes de *Spartina maritima*, verificando-se também uma ligeira acumulação em Hg ($FB = 1,3$) nestes tecidos para os espécimes do estuário do Tejo (Figura VI. 26 e Anexo V.9). Também foi observada a acumulação destes quatro elementos em espécimes de *Spartina maritima* do estuário do Mira (Moreira *et al.*, 2010), embora por uma ordem diferente: $Cd < Ag < Au$. Relativamente à Ag e ao Cd os espécimes do estuário do Tejo ($FB_{Ag} = 31$; $FB_{Cd} = 7$) apresentam FB cujo valor é 7 a 2 vezes superior ao obtido para os espécimes do estuário do Sado (Figura VI. 26A e Anexo V.9), respectivamente. Neste último caso verifica-se que ocorre translocação de Au das raízes para as folhas, onde ocorre a maior acumulação deste elemento.

Nos espécimes de *Spartina maritima* do estuário do Tejo são as folhas e as raízes ($\Sigma TR = 3,5$ e $2,6 \text{ mg kg}^{-1}$, respectivamente) que exibem maiores quantidades de TR (as concentrações de Dy – Lu nestes dois tecidos são idênticas), excedendo 5 a 32 e 16 a 24 vezes o teor elementar em TR obtido nos caules ($\Sigma TR = 0,3 \text{ mg kg}^{-1}$) e rizomas ($\Sigma TR = 0,2 \text{ mg kg}^{-1}$) (Anexos V. 5 e 6), respectivamente. As TR surgem nas raízes ($\Sigma TR = 14,8 \text{ mg kg}^{-1}$) dos espécimes do estuário do Sado em concentrações superiores aos restantes tecidos analisados, sendo essa diferença entre 6 a 10 vezes comparativamente às folhas ($\Sigma TR = 2,1 \text{ mg kg}^{-1}$) e aos rizomas ($\Sigma TR = 2,3 \text{ mg kg}^{-1}$), e entre 22 a 30 vezes comparativamente aos caules ($\Sigma TR = 0,6 \text{ mg kg}^{-1}$) (Anexos V. 5 e 6). Esquematizando, a distribuição do teor total em TR ao longo dos tecidos de *Spartina maritima* efectua-se pela seguinte ordem: folhas \leq raízes $<<$ caules $<$ rizomas, nos espécimes do estuário do Tejo, e raízes $<<$ folhas \sim rizomas $<$ caules, nos espécimes do estuário do Sado (Anexo V. 6). Proporcionalmente existem nos tecidos de *Spartina maritima* de ambos os estuários mais TR_{leves} que TR_{pesadas} , sendo o rácio $(\Sigma TR_{\text{leves}})/(\Sigma TR_{\text{pesadas}})$ de 8 - 14 e 7 - 9 nos espécimes do estuário do Tejo e do Sado (Anexo V. 6), respectivamente.

Em todos os tecidos de *Spartina maritima* as TR surgem em concentrações inferiores às do respectivo sedimento que forma o substrato (Tejo = $21,1 \text{ mg kg}^{-1}$; Sado = $78,2 \text{ mg kg}^{-1}$) (Anexo V. 5), reflectindo-se em valores normalizados relativamente ao sedimento colonizado por esta planta (i.e. FB) inferiores a 0,3 (Anexo V. 10). De um modo geral, os padrões de distribuição dos teores em TR dos tecidos de *Spartina maritima* normalizados relativamente ao sedimento que colonizam são sub-paralelos, e em alguns casos quase coincidentes (Figura VI.27). Apesar dos rácios $(\Sigma TR_{\text{leves}})_N/(\Sigma TR_{\text{pesadas}})_N$ exibirem valores de 0,5 a 0,7 nos espécimes de ambos os estuários, o rácio $(La/Yb)_N$ nos tecidos de *Spartina maritima* do estuário do Tejo indica enriquecimento em TR_{leves} , que é mais acentuado ao nível dos caules ($(La/Yb)_N = 2,2$); nos tecidos dos espécimes do estuário do Sado, o enriquecimento em TR_{leves} surge nas folhas, caules e rizomas ($(La/Yb)_N = 1,1 - 1,3$) (Anexo V. 11). Os espécimes amostrados no estuário do Sado exibem uma anomalia negativa em Gd semelhante à observada nos tecidos de *Scrobicularia plana* do raso de maré distal do Sítio das Hortas (estuário do Tejo), sendo a anomalia positiva em Eu ($Eu/Eu^* = 1,1 - 1,3$) essencialmente um artefacto do empobrecimento em Gd; nos espécimes do baixo sapal do Rosário (estuário do Tejo), apesar do Gd apresentar um valor normalizado inferior ao do Eu e Tb, a anomalia negativa em Gd aparenta ser acentuada pela presença de uma anomalia positiva em Eu,

cujo valor Eu/Eu^* de 1,7 (folhas) a 2,8 (caules) deverá estar sobrestimado (Figura VI.27 e Anexo V. 11). Aparentemente também existe nos tecidos dos espécimes de *Spartina maritima* do estuário do Tejo uma anomalia positiva em Tb e Ho. O rácio Ce/Ce^* nos tecidos de *Spartina maritima* de ambos os estuários exibe valores de 1,0 ou 1,1, indicando a inexistência de anomalia em Ce ou de uma ligeira anomalia em Ce (Figura VI.27 e Anexo V. 11), respectivamente.

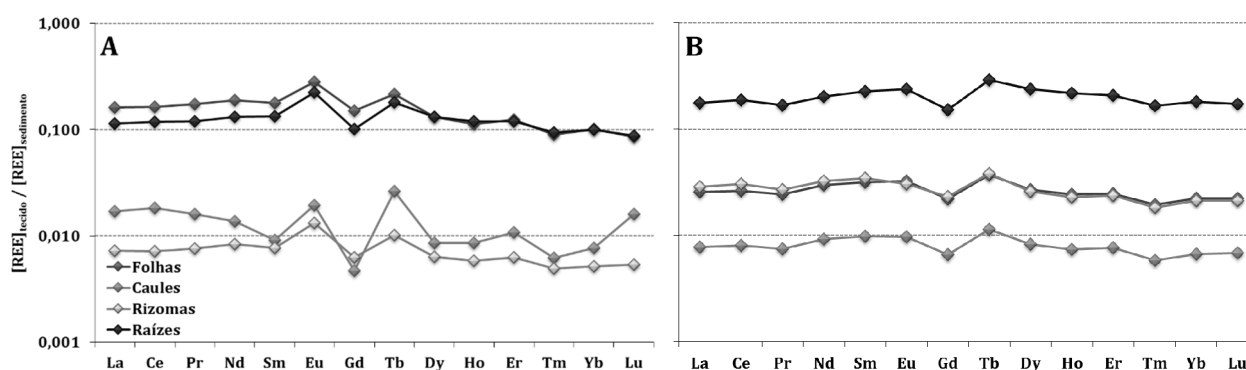


Figura VI. 27 – Factores de Bioacumulação (FB) de elementos de terras raras (TR) nos tecidos de espécimes de *Spartina maritima* do **(A)** estuário do Tejo e do **(B)** estuário do Sado.

De um modo geral, a maioria das plantas de sapal retém uma maior quantidade de metais nas raízes, seguida das folhas e posteriormente dos rizomas e caules (Windham *et al.*, 2003); porém, verifica-se que a ordem de abundância em que os elementos analisados se distribui ao longo dos tecidos de *Spartina maritima* é distinta entre os espécimes dos dois estuários. Enquanto nos espécimes do estuário do Tejo é nas folhas ou nas raízes que ocorrem as maiores concentrações, nos espécimes do estuário do Sado de um modo geral as maiores concentrações ocorrem sempre ao nível das raízes sendo até 43 e 59 vezes superiores às obtidas nas folhas e caules, respectivamente. No estuário do Tejo, a maioria das situações em que a concentração de um elemento é superior nas raízes é quando ocorre a sua acumulação neste tecido subterrâneo (não invalidando a sua acumulação nas folhas como se verifica relativamente ao Na, K, Mg, Zn e Ag), excepto para o Au que embora seja acumulado nas raízes ($\text{FB} = 2,2$) a sua concentração nas folhas é 1,5 vezes superior. As situações em que um determinado elemento surge numa pequena proporção nos tecidos aéreos comparativamente às raízes são indicativas de restrição de transporte no sentido ascendente; porém, existe sempre uma porção que é translocada para esses tecidos (Windham *et al.*, 2003). Contudo, as plantas do género *Spartina* possuem glândulas de sal designadas hidatódios (Kraus *et al.*, 1986, in Weis & Weis, 2004) cuja principal função ecológica é a remoção dos iões absorvidos em excesso, em particular o Na e o Cl (Rozema *et al.*, 1981), de modo a manter o balanço iónico em ambientes salinos/salobros (Adam, 1990 in Burke *et al.*, 2000); já foi observada na espécie *Spartina alterniflora* a excreção activa de metais, como o Hg, Pb e Cr (Kraus *et al.*, 1986 in Burke *et al.*, 2000), nos cristais de sal libertados, verificando-se uma correlação entre as taxas de segregação de Na

e de Hg (Windham *et al.*, 2001). As condições ambientais aparentam influenciar as taxas de excreção dos metais (Burke *et al.*, 2000), tendo-se constatado que ocorre uma maior libertação de metais em meios de salinidade mais elevada onde ocorre uma maior excreção de sais (Kraus, 1988, *in* Burke *et al.*, 2000). No estuário do Tejo, embora o sedimento de substrato (amostra ROS-T BS) da *Spartina maritima* exiba um teor em Na duas vezes inferior a FAR-S BS, o teor deste elemento nos espécimes do estuário do Tejo é até 2,4 vezes superior ao dos tecidos análogos dos espécimes do estuário do Sado, o que justifica os elevados FB em Na no primeiro estuário; este resultado leva a ponderar que a acumulação de diversos elementos (Na, K, Mg, Sr, Zn, Ag e Au) nas folhas assim como a ocorrência de diversos elementos em maiores concentrações nas folhas comparativamente às raízes dos espécimes do estuário do Tejo, poderá estar associada ao movimento ascendente desses elementos em resultado de processos de excreção de sais.

Tais observações vão de encontro a alguns estudos que demonstraram que plantas do género *Spartina* incorporam metais e metalóides nas raízes, onde ocorrem em maiores concentrações, e embora estes possam ficar sequestrados na sua estrutura química, existe uma porção que é translocada para os tecidos aéreos (e.g.: Caçador *et al.*, 2000; Windham *et al.*, 2003; Weis & Weis, 2004; Reboreda & Caçador, 2007; Caetano *et al.*, 2008) e onde podem inclusive surgir em concentrações mais elevadas (Windham *et al.*, 2003); contudo, em alguns estudos com outras espécies vegetais apontam para que estes processos sejam dependentes da concentração do metal no substrato (Vogel-Mikus *et al.*, 2005) e afectados pela presença de outros metais (McKenna *et al.*, 1993; Podar *et al.*, 2004).

Especialmente para o estuário do Tejo, existe um número considerável de estudos que incidem na relação da composição elementar dos tecidos de *Spartina maritima* com o sedimento que coloniza. A análise das concentrações de Cu, Zn, Cd e Pb nos tecidos (folhas, caules e raízes-rizomas) de *Spartina maritima*, e respectivo sedimento substrato, de espécimes amostrados no sapal de Corroios entre Julho de 1991 e Julho de 1992 (Caçador *et al.*, 2000) e no sapal do Rosário entre Outubro 2001 e Junho de 2002 (Duarte *et al.*, 2010) demonstra que estes quatro elementos tendem a apresentar concentrações distintas ao longo dos tecidos analisados, variando sazonalmente nas raízes e nos sedimentos envolventes. As maiores concentrações destes elementos são alcançadas no conjunto raízes-rizomas, sendo relativamente baixas nos tecidos aéreos. No sapal de Corroios, embora o Zn surja em maior abundância em todos os tecidos, não ocorre a sua acumulação nos tecidos subterrâneos (FB < 1). O Cu e o Cd exibem para o conjunto raízes-rizomas FB entre 1 e 2, e o Pb só pontualmente é acumulado nestes tecidos mas nunca excedendo um FB de 1,5 (Caçador *et al.*, 2000). No sapal do Rosário a ordem de concentração preferencial nas raízes, entre Outubro 2001 e Junho de 2002, foi Pb > Zn > Cu > Cd (Duarte *et al.*, 2010), o que vai de encontro aos resultados obtidos por Reboreda & Caçador (2007) para a mesma planta recolhida no mesmo sapal em Março de 2004, cujo incremento da concentração elementar nos

tecidos subterrâneos (e aéreos) se processa na seguinte ordem $Cd < Cu < Pb$, e com os tecidos subterrâneos a apresentar concentrações superiores comparativamente aos caules e às folhas.

Com base nos dados existentes em Caçador *et al.* (2009), isto é, no intervalo de concentrações em Cu, Co, Zn e Cd nas folhas, caules e raízes (incluindo rizomas) de *Spartina maritima* amostrada bimensalmente, entre Outubro de 2001 e Junho de 2002, no sapal do Rosário, e no teor médio do respectivo sedimento substrato, determinaram-se os FB para os quatro elementos nos diferentes tecidos (Tabela VI. 11). Comparando o FB máximo obtido para cada um dos elementos com os valores obtidos na presente dissertação (Verão de 2007), para os espécimes recolhidos no mesmo sapal, verifica-se que entre amostragens as raízes acumularam aproximadamente a mesma proporção de Cu e Cd, mas no Verão de 2007 este tecido exibe um FB em Zn e Co cerca de três vezes superior; e nos tecidos aéreos dos espécimes amostrados no Verão de 2007 os FB em Zn, Cu e Cd são até seis vezes superiores ao FB máximo determinado para os espécimes recolhidos entre Outubro de 2001 e Junho de 2002. Em ambos os estudos os elementos mencionados surgem nas raízes na seguinte ordem de abundância – $Zn > Cu > Co > Cd$, e em alguns casos em concentrações até duas ordens de magnitude superiores às concentrações obtidas nos tecidos aéreos; no Verão de 2007 ocorreu a acumulação de todos os elementos nas raízes, enquanto no período entre Outubro de 2001 e Junho de 2002 somente o Cd e o Cu é que surgem sempre nas raízes em concentrações que se traduzem em $FB > 1,2$.

Tabela VI. 11 – Concentrações elementares em sedimento do Sapal do Rosário colonizado por *Spartina maritima*, em tecidos da planta em questão e respectivos Factores de Bioacumulação (adaptado de Caçador *et al.*, 2009).

ELEMENTO	SEDIMENTO (0 - 25 cm)	CONCENTRAÇÃO ELEMENTAR (mg kg ⁻¹)			FACTOR DE BIOACUMULAÇÃO		
		FOLHAS	CAULES	RAÍZES	FOLHAS	CAULES	RAÍZES
Co	41	4 - 21	5 - 14	15 - 24	0,10 - 0,51	0,12 - 0,34	0,37 - 0,59
Cu	46	3 - 8	4 - 14	83 - 146	0,07 - 0,17	0,09 - 0,30	1,80 - 3,17
Zn	262	31 - 65	18 - 52	157 - 471	0,12 - 0,25	0,07 - 0,20	0,60 - 1,80
Cd	3	0,1 - 0,2	0,1 - 0,5	5 - 17	0,03 - 0,07	0,03 - 0,17	1,67 - 5,67

Spartina maritima amostrada no Outono de 1989 nos sapais de Pancas, Rosário e Corroios no estuário do Tejo, apresentava teores em Cd, Cu, Pb e Zn no sistema radicular que excedem de um modo geral os teores determinados para tecidos aéreos analisados – caules e folhas, em uma a duas ordens de magnitude (Caçador, 1994). Embora o Pb surja no sistema radicular dos espécimes do sapal de Pancas em teores inferiores aos obtidos no sapal do Rosário e Corroios, em termos de abundância os quatro elementos analisados distribuem-se na seguinte ordem $Zn > Pb > Cu > Cd$; porém, só ocorre a acumulação de Cd neste tecido que exibe FB de 2,8, 3,3 e 3,9 nos sapais de Pancas, Corroios e Rosário, respectivamente. Os resultados de uma outra amostragem de *Spartina maritima* nos mesmos sapais em Abril de 2006 demonstram que o teor dos 4 metais no sistema radicular excede em uma a duas ordens de magnitude os teores obtidos na globalidade dos tecidos aéreos, distribuindo-se em ambos os

conjuntos de tecidos na seguinte ordem de abundância $Zn > Pb > Cu > Cd$, não se verificando diferenças estatisticamente significativas dos teores entre espécimes dos diferentes sapais, com excepção para o Pb (Reboreda *et al.*, 2008). Quer nos tecidos subterrâneos como nos tecidos aéreos o Pb e o Zn são os elementos que surgem em concentrações mais elevadas, sendo o Cd aquele que apresenta as concentrações mais baixas. Nos sedimentos, independentemente do local de amostragem, os elementos surgem na seguinte ordem de abundância $Zn > Co > Pb > Cu > Cd$, ocorrendo acumulação de Cu e Pb nas raízes dos espécimes do sapal de Corroios ($FB \approx 2$) e do Rosário ($FB_{Cu} = 3,5$; $FB_{Pb} = 2,0$), e de Cu ($FB = 4,2$) e Zn ($FB = 1,5$) nos espécimes do sapal de Pancas. Nunca se verifica acumulação de Cd nos tecidos de *Spartina maritima*, o que de acordo com os autores se deve possivelmente ao facto destes elementos estarem essencialmente associados à fracção residual do sedimento e consequentemente menos biodisponíveis para a vegetação. Contudo, em Setembro de 2006, Caetano *et al.* (2008) verificou a ocorrência de acumulação em Cd nos tecidos subterrâneos de *Spartina maritima* do Sapal do Rosário ao longo de diferentes níveis de profundidade, alcançando um FB máximo de 46. Os mesmos autores também verificaram a acumulação de As, Cu e Zn nos mesmos tecidos até um máximo de 20, 18 e 9, respectivamente, e constatarem que a variação dos FB em profundidade é indicativo de camadas preferenciais de acumulação de metais nas raízes. À semelhança de outros estudos, os teores destes metais e metalóides nos tecidos subterrâneos é superior aos teores nos tecidos aéreos, sendo neste caso diferenças de duas a quatro ordens de magnitude; ou seja, existe retenção destes elementos nas raízes e apenas uma pequena porção é translocada para os tecidos aéreos. Num estudo semelhante, efectuado em Maio de 2007 no Sapal de Alcochete, Canário *et al.* (2010) também verificou que a diferentes profundidades o teor em Hg nos tecidos subterrâneos de *Spartina maritima* excede o existente nos sedimentos circundantes, obtendo-se um FB máximo de ~ 2 , sendo muito superior ao obtido nas folhas e caules.

Também nos tecidos subterrâneos de espécimes de *Spartina maritima* amostrados na Primavera, Verão e Outono de 2010 e Inverno de 2011, na zona sul da porção terminal do estuário do Mondego, se verifica a variação das concentrações em Cr, Co, Cu, Zn, Cd e Pb consoante a altura em que foi realizada a amostragem, excedendo os respectivos teores obtidos nos tecidos aéreos (Couto *et al.*, 2013).

O estudo geoquímico de *Spartina maritima* e respectivo sedimento colonizado amostrados em Janeiro de 1982 e em Janeiro de 1983 em três sapais da margem esquerda do estuário do Sado demonstrou que os teores em Fe, Cu e Zn são inferiores nos tecidos individuais (raízes, caules e folhas) da planta halófito comparativamente aos sedimentos que coloniza (Reboredo, 1993). Estes elementos concentram-se preferencialmente nas raízes, sendo os caules os tecidos que apresentam os teores mais baixos, surgindo quer nos tecidos de *Spartina maritima* como nos sedimentos pela seguinte ordem de abundância $Fe > Zn > Cu$. De um modo geral são os espécimes do sapal da Malha da Costa que apresentam os teores

mais elevados dos três metais nas raízes, seguidamente dos espécimes do sapal da Caldeira e por fim os espécimes da zona leste do sapal da Carrasqueira.

Um estudo no qual se analisou o teor em Cd, Cu, Zn e Pb em amostras de *Spartina maritima*, e de sedimento de substrato, recolhidas em Março de 1996 nas 4 principais localidades existentes na Ria Formosa (S Portugal) também demonstrou que estes elementos surgem em teores mais elevados nos tecidos subterrâneos comparativamente aos tecidos aéreos, embora para o Cd a diferença não seja significativa (Padinha *et al.*, 2000). Da comparação visual de gráficos relativos ao teor de cada um dos quatro elementos no sedimento e nos tecidos subterrâneos e aéreos de *Spartina maritima* em cada um dos locais de amostragem verifica-se que (1) nenhum destes elementos é acumulado nos tecidos dos espécimes de *Spartina maritima* amostrados em Faro; (2) nunca ocorre acumulação de Cu nos tecidos dos espécimes dos restantes locais de estudo; (3) os tecidos subterrâneos dos espécimes da Ilha da Culatra acumulam Pb, mas este metal nos tecidos subterrâneos dos espécimes amostrados no Ramalhete só excede ligeiramente os teores obtidos para o sedimento; (4) os espécimes amostrados no Ramalhete acumulam Cd nos dois conjuntos de tecidos analisados, e os tecidos subterrâneos dos espécimes recolhidos em Olhão e na Ilha da Culatra apresentam teores neste metalóide ligeiramente superiores ao obtido no sedimento; e (5) só ocorre a acumulação de Zn nos tecidos subterrâneos de espécimes provenientes de Olhão e da Ilha da Culatra.

Nas folhas de *Spartina maritima* de um sapal na confluência dos rios Odiel e Tinto (Huelva, SW Espanha) verificou-se a presença de metais e metalóides pela seguinte de abundância – Fe >> Zn > Cu > Ti > Mn \simeq As > Pb \simeq Ni > Cr (Luque *et al.*, 1999), enquanto nos espécimes do estuário do Tejo e do Sado, analisados no âmbito da presente dissertação, os mesmos elementos apresentam de um modo geral o seguinte padrão de distribuição nas folhas Fe >> Zn > Mn \simeq Ti >> Cu > Pb \simeq Cr > As \simeq Ni. No presente estudo os cinco metais mais abundantes, do conjunto de nove elementos mencionados, surgem nas folhas dos espécimes do estuário do Tejo e do Sado em teores similares; mas as concentrações em Ni, Cr, As e Pb são aproximadamente o dobro nas folhas de *Spartina maritima* proveniente do estuário do Tejo. Porém, comparativamente aos teores obtidos nas folhas de *Spartina maritima* do sapal de Odiel, são duas a 55 vezes inferiores, ocorrendo as maiores diferenças ao nível do As, Ni, Cu e Pb; tal discrepância de valores deve-se ao facto de os sedimentos do estuário de Odiel se encontrarem intensamente contaminados em resultado dos dois principais afluentes (rio Tinto e rio Odiel) drenarem a Faixa Piritosa Ibérica onde existem importantes coutos mineiros e da existência, desde a década de 60 do século XX, de um importante complexo industrial. Num estudo que incidiu na distribuição do Mn (14000 – 238000 mg kg⁻¹), Fe (1000 – 23000 mg kg⁻¹), Cu (27 – 4933 mg kg⁻¹), Zn (42 – 2326 mg kg⁻¹), As (1,5 – 364 mg kg⁻¹) e Pb (0,1 – 292 mg kg⁻¹) nas raízes, caules e folhas de espécimes amostrados em Fevereiro de 2007 nos sapais do rio Tinto e Odiel, uma vez mais se verificou que os elementos analisados surgem nas raízes em concentrações superiores a cada um dos tecidos

aéreos mas só ocorrendo acumulação em Mn e Cu nas raízes de *Spartina maritima* proveniente do sapal do rio Tinto (Cambrollé *et al.*, 2008).

V.1.B.4. Caracterização da assinatura isotópica ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) do biota que coloniza os ambientes intermareais dos estuários do Tejo e Sado e relação com diferentes compartimentos ambientais

A assinatura isotópica em Sr da *Scrobicularia plana* é caracterizada por rácios $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ entre 0,709321 e 0,712855 (Figura VI.28A). Os valores máximos de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ (0,712855) e do teor em Ca (7740 mg kg⁻¹) e Sr (107 mg kg⁻¹) são alcançados nas vísceras, sendo sucessivamente menores no músculo aductor e no pé no que diz respeito ao rácio $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ e ao teor em Ca (Figura VI. 28). Verifica-se que de um modo geral os teores em Ca e em Sr presentes nas vísceras duplicam os teores obtidos nos restantes tecidos analisados. A assinatura isotópica em Sr do pé ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ = 0,709321) aproxima-se daquela que caracteriza a água marinha, verificando-se um afastamento progressivo do rácio $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ determinado no músculo aductor e nas vísceras relativamente ao valor de referência da água do mar (Figura VI.28A). Porém, todos os tecidos analisados dos espécimes de *Scrobicularia plana* do estuário do Tejo exibem uma assinatura isotópica em Sr inferior à da vasa que colonizam (amostra SH: $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ fracção minerogénica = 0,737432), apesar das vísceras exibirem teores em Ca e Sr ligeiramente superiores aos obtidos na fracção minerogénica do sedimento de substrato (Ca = 0,3 %; Sr = 82 mg kg⁻¹).

Os tecidos de *Spartina maritima* exibem uma assinatura isotópica em Sr de 0,709074 – 0,709344 e 0,709193 – 0,709408 para os espécimes provenientes do estuário do Tejo e do Sado (Figura VI.29A e Anexo V. 13), respectivamente. Tendencialmente o rácio $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ dos tecidos dos espécimes do estuário do Sado é superior ao dos espécimes amostrados no estuário do Tejo, com excepção nos rizomas ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}_{\text{Tejo}}$ = 0,709344; $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}_{\text{Sado}}$ = 0,709214).

O padrão de distribuição da razão isotópica $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ dos tecidos dos espécimes do estuário do Tejo difere dos padrões de distribuição dos teores em Ca e Sr (Figura VI.29); nos rizomas surge o valor mais elevado do rácio $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ (0,709344) e simultaneamente os teores mais baixos em Ca (679 mg kg⁻¹) e Sr (10 mg kg⁻¹). Os caules são o tecido que apresenta o menor rácio $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ (0,709074); porém, possuem teores em Ca (1180 mg kg⁻¹) e Sr (35 mg kg⁻¹) que excedem duas a cinco vezes os teores destes elementos nos rizomas (Ca = 676 mg kg⁻¹; Sr = 7 mg kg⁻¹).

Como seria exceptável, uma vez que o Ca e o Sr exibem um comportamento geoquímico similar, estes dois elementos e o rácio $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ exibem padrões de distribuição similares nos tecidos que compõem os espécimes de *Spartina maritima* do estuário do Sado (Figura VI.29). De um modo geral, existe um incremento dos valores da razão isotópica e dos teores elementares pela seguinte ordem: raízes < folhas < rizomas < caules; sendo que os pares rizomas-caules e raízes-folhas exibem o mesmo teor em Sr de 17 e 47 mg kg⁻¹, respectivamente.

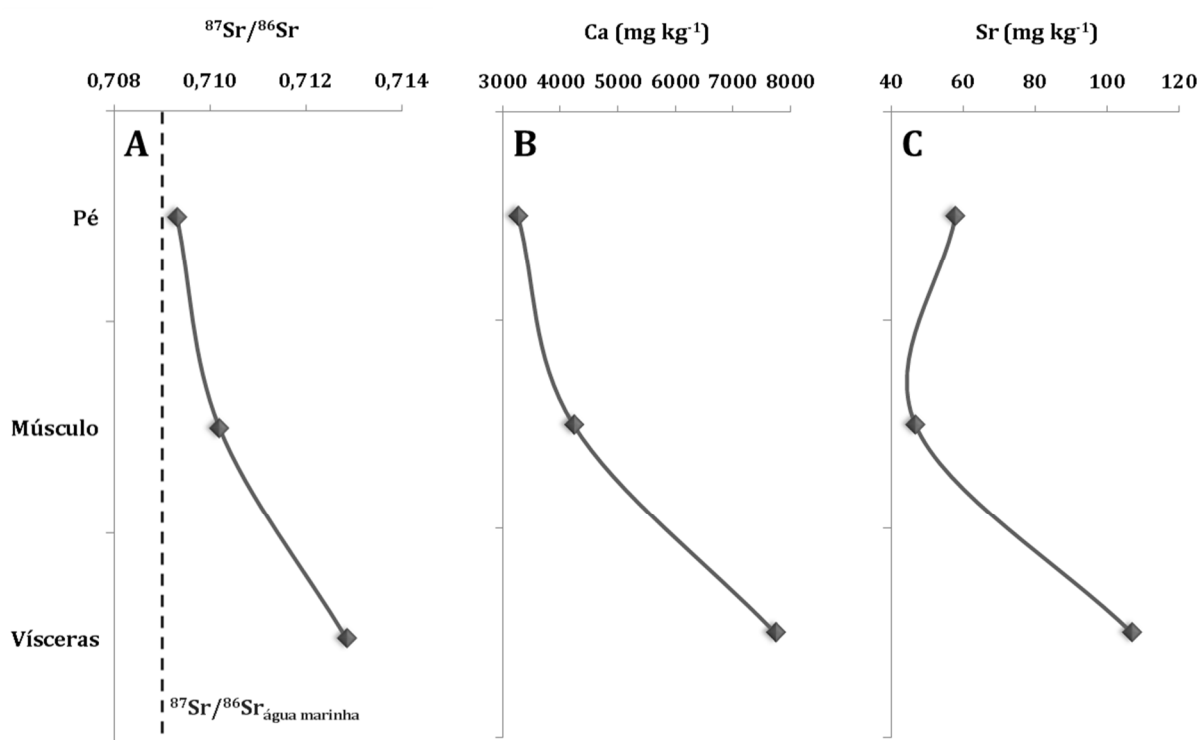


Figura VI. 28 – Variação do rácio $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ e do teor em cálcio (Ca) e estrôncio (Sr) nos tecidos de espécimes de *Scrobicularia plana* do raso de maré distal do Sítio das Hortas (estuário do Tejo).

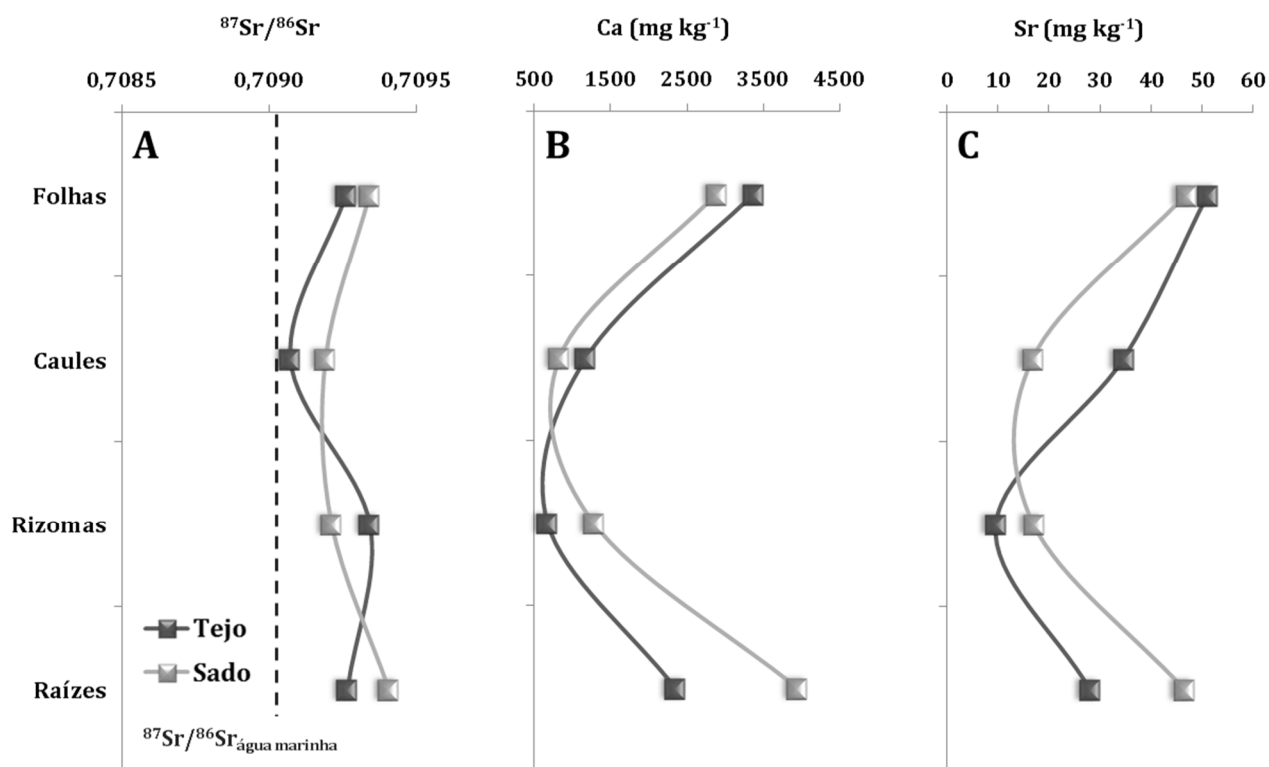


Figura VI. 29 – Variação do rácio $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ e do teor em cálcio (Ca) e estrôncio (Sr) nos tecidos de espécimes de *Spartina maritima* do estuário do Tejo e do Sado.

Quer os tecidos dos espécimes de *Scrobicularia plana* como de *Spartina maritima* analisados tendem a exibir uma assinatura isotópica em Sr semelhante àquela que caracteriza a água marinha ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} \sim 0,709$) e distinto dos sedimentos que colonizam (Figura VI. 30). Também os rácios Ca/Sr obtidos para a *Scrobicularia plana* (56 – 90) e a *Spartina maritima* (Tejo: 34 – 84, Sado: 49 – 85) são inferiores aos valores que caracterizam os sedimentos que colonizam (Figura VI. 30 e 31) – 116, 161, 188, respectivamente, e os tecidos aéreos (folhas: 66 e 62, caules: 34 e 49) apresentam apresentam rácios em torno do valor correspondente à água marinha (52,5). Constata-se que os sedimentos possuem um rácio Ca/Sr superior à UCC (106) (Figura VI. 30 e 31), o que para as amostras relativas ao sedimento de substrato da *Spartina maritima* poderá ser devido à presença de alguns bioclastos de composição carbonatada.

Os sedimentos colonizados pelo biota exibem um rácio Na/K igual ou inferior ao da UCC, variando entre 0,6 e 1,3. Nos tecidos de *Scrobicularia plana* do estuário do Tejo este rácio é 6 a 9 vezes superior ao obtido em SH, enquanto nos tecidos de *Spartina maritima* de ambos os estuários o rácio Na/K é até 3 vezes superior ao do respectivo substrato (Figura VI. 32). Nos sedimentos, assim como na UCC, o Ba surge numa proporção superior ao Sr o que se traduz em rácios de Sr/Ba inferiores a 1 ($(\text{Sr}/\text{Ba})_{\text{sedimentos}} = 0,2 - 0,6$; $(\text{Sr}/\text{Ba})_{\text{UCC}} = 0,5$); a situação inversa é observada nos tecidos do biota, sendo que nos organismos amostrados no estuário do Tejo existe uma maior variação deste rácio ao longo dos tecidos (*Scrobicularia plana*: 1,5 – 53,5; *Spartina maritima*: 5 – 35) comparativamente aos valores obtidos na *Spartina maritima* proveniente do estuário do Sado (Sr/Ba = 2 – 8) (Figura VI. 32). A água marinha é caracterizada por Na/K = 28 e Sr/Ba = 400, verificando-se que apesar dos valores obtidos nos tecidos do biota serem bastante menores tendem a desviar dos valores que caracterizam o respectivo sedimento substrato em direcção aos primeiros (Figura VI. 32).

O rácio K/Rb nos tecidos de *Scrobicularia plana* do estuário do Tejo é muito amplo, variando desde 226, nas vísceras, até 3126, no pé deste bivalve; porém sempre superior ao obtido em SH (K/Rb = 168) (Figura VI. 33). Embora o pé apresente um rácio similar ao da água marinha (K/Rb = 3167), o das vísceras é próximo ao do substrato sedimentar o que poderá ser indicativo de partículas de sedimento neste tecido. O K desempenha um papel regulatório fundamental na actividade metabólica das plantas, sendo os rácios K/Rb nos tecidos de *Spartina maritima* (Tejo: 1890 – 4978, Sado: 1331 - 3932) uma ordem de grandeza superior aos que caracterizam o substrato sedimentar (ROS-T BS: 195, FAR-S BS: 184). Contudo, existe uma grande variação de valores deste rácio ao longo dos tecidos de *Spartina maritima*, sendo que a ordem de abundância entre espécimes do estuário do Tejo e do Sado é distinta. Apesar destas diferenças, a maioria dos tecidos apresenta rácios em torno daquele que é característico da água marinha (Figura VI. 33), indicando que para além da fraccionação metabólica existe uma influência marinha significativa nestes valores.

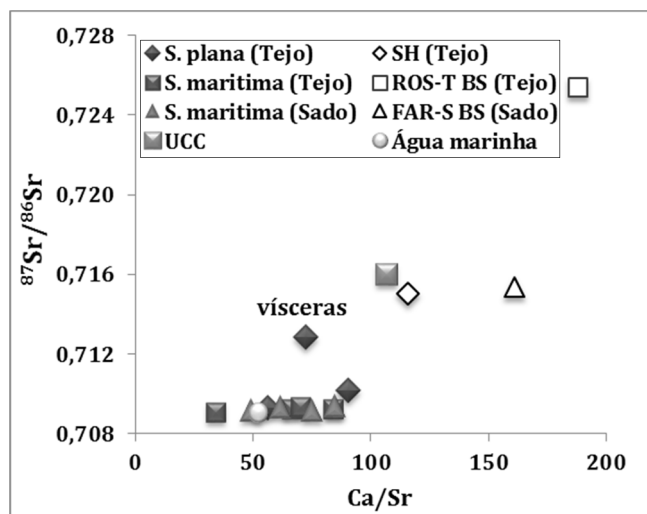


Figura VI. 30 – Variação da assinatura isotópica em Sr ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) em função do rácio Ca/Sr nos tecidos de espécimes de *Scrobicularia plana* e *Spartina maritima* de ambientes intermareais dos estuários do Tejo e Sado, do respectivo sedimento substrato, da Crusta Continental Superior (UCC) e da água marinha.

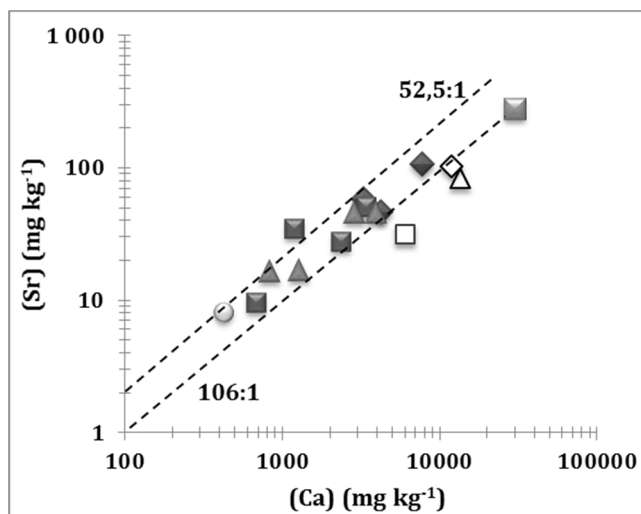


Figura VI. 31 – Variação do teor em estrôncio (Sr) em função do teor em cálcio (Ca) nos tecidos de espécimes de *Scrobicularia plana* e *Spartina maritima* de ambientes intermareais dos estuários do Tejo e Sado, do respectivo sedimento substrato, da Crusta Continental Superior (UCC) e da água marinha (ver legenda na figura VI. 30).

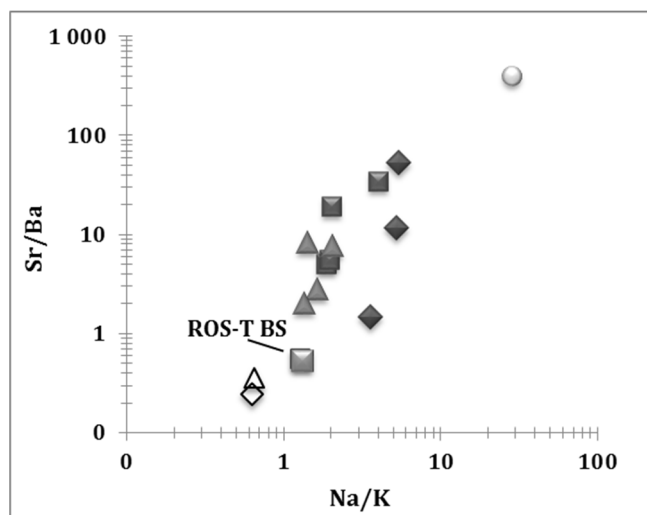


Figura VI. 32 – Variação do rácio Sr/Ba teor em função do rácio Na/K nos tecidos de espécimes de *Scrobicularia plana* e *Spartina maritima* de ambientes intermareais dos estuários do Tejo e Sado, do respectivo sedimento substrato, da Crusta Continental Superior (UCC) e da água marinha (ver legenda na Figura VI. 30).

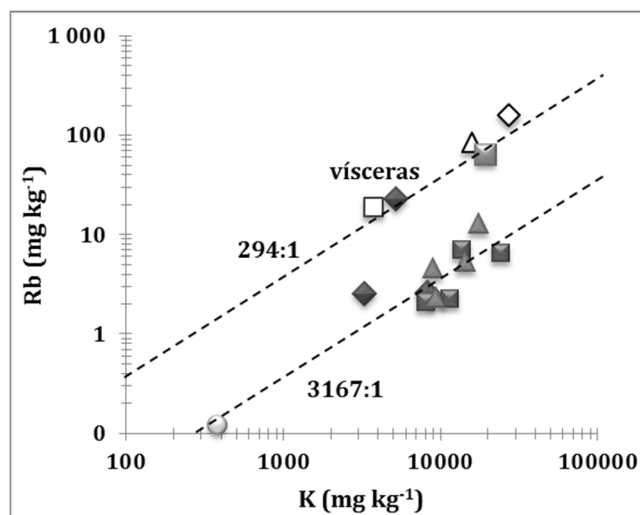


Figura VI. 33 – Variação do teor em rubídio (Rb) em função do teor em potássio (K) nos tecidos de espécimes de *Scrobicularia plana* e *Spartina maritima* de ambientes intermareais dos estuários do Tejo e Sado, do respectivo sedimento substrato, da Crusta Continental Superior (UCC) e da água marinha (ver legenda na Figura VI. 30).

VI.2. CONCLUSÕES

Os sedimentos que compõe os ambientes de raso de maré e sapal do estuário do Sado e do Tejo resultam da meteorização moderada (CIA = 67 – 79) de uma rocha granitóide cuja composição química é similar à UCC; exibindo uma assinatura isotópica em Nd relativamente homogênea ($^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}_{\text{fracção total}} = 0,512157 - 0,512325$; $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}_{\text{fracção minerogénica}} = 0,512141 - 0,512245$), enquanto a assinatura isotópica em Sr é variável e influenciada pela textura e teor em carbonato de cálcio. A assinatura isotópica em Sr da componente minerogénica dos sedimentos intermareais de ambos os estuários ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0,724480 - 0,737432$) é indicativa de uma proveniência de fontes continentais muito radiogénicas; mas a mistura de partículas terrígenas com bioclastos de organismos de ambientes marinhos/salobros (até 5%) é responsável pela redução do rácio $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$.

Existe uma variação do rácio $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ dos sedimentos amostrados ao longo do perfil ROS-T, no estuário do Tejo nas diferentes estações do ano; e a assinatura isotópica em Sr é sempre mais elevada nos sedimentos do alto sapal relativamente aos que compõe o raso de maré. O sedimento amostrado no baixo sapal no Verão de 2007 (ROS-T BS) apresenta uma razão isotópica similar à que caracteriza o ambiente de raso de maré no Outono de 2005; este resultado pode derivar da existência de bioclastos nesta última amostra, uma vez que a sua fracção minerogénica apresenta uma assinatura isotópica mais radiogénica que a mesma componente da amostra ROS-T BS. As amostras de sedimento que caracterizam o perfil FAR-S, no estuário do Sado, não exibem diferenças sazonais significativas na sua assinatura isotópica; porém, em ambas as campanhas de amostragem verifica-se que o valor da assinatura isotópica em Sr dos sedimentos decresce pela seguinte ordem: baixo sapal > alto sapal > raso de maré. Enquanto no Outono de 2005 o rácio $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ dos sedimentos do raso de maré e alto sapal do perfil FAR-S (estuário do Sado) são superiores aos que caracterizam os sedimentos de ambientes equivalentes, no perfil ROS-T (estuário do Tejo), na Primavera de 2006 ocorreu a situação inversa.

De um modo geral, entre os três tecidos analisados de *Scrobicularia plana* do raso de maré distal das Hortas (estuário do Tejo), é nas vísceras que os elementos analisados surgem em maiores concentrações, que podem ser até 15 e 27 vezes superiores às obtidas no músculo adutor e pé, respectivamente. Do total de 46 elementos analisados, somente sete são bioacumulados – Na, Cu, Zn, Ag, Cd, Au e Hg, e ao nível das vísceras. O Zn (FB = 1,6 – 7,6) e a Ag (FB = 1,6 – 22,2) são os elementos que apresentam os FB mais elevados e são os únicos que surgem em todos os tecidos em concentrações superiores às que caracterizam o sedimento que colonizam. Adicionalmente ocorre a bioacumulação de Cu no músculo adutor e de Na no pé.

Os espécimes de *Spartina maritima* provenientes do sapal do Rosário (estuário do Tejo) acumulam nas suas raízes 11 dos elementos analisados – Na, K, Mg, Co, Cu, Zn, As, Ag, Cd, Au e Hg, enquanto nas raízes dos espécimes amostrados no sapal do Faralhão (estuário do Sado) só se verifica a acumulação de 8 elementos (Na, Mg, Cu, Zn, As, Ag, Cd e Au) e somente o Na é acumulado nos restantes tecidos analisados. Nos

espécimes do sapal do Rosário o Na, o K e Mg, iões importantes na água marinha, também surgem nas folhas, caules e rizomas em concentrações superiores às presentes no sedimento; o As e a Ag são acumulados nos caules e folhas enquanto o Sr e o Au somente o são nas folhas. Na literatura científica este tipo de estudos cinge-se a um número reduzido de elementos tais como o Co, Cu, Zn, Ag, Cd, Au, Hg e Pb, tendo diversos autores verificado que geralmente as concentrações destes elementos nos tecidos subterrâneos são até várias ordens de grandeza superiores às concentrações existentes nos tecidos aéreos; porém, na presente dissertação verifica-se que para os espécimes do estuário do Tejo um total de 25 elementos (Li, Rb, Cs, Be, Ca, Sr, Ba, Sc, Cr, Ni, Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, W, Au e La-Tb) surgem nas folhas em concentrações superiores às obtidas nas raízes, mas nunca sendo acumulados nestes tecidos com excepção do Au.

O rácio $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ dos diversos tecidos *Scrobicularia plana* e de *Spartina maritima* é similar e por sua vez indicativo de uma assinatura marinha (~ 0.709), não refletindo a assinatura isotópica do sedimento que colonizam. As vísceras de *Scrobicularia plana* são uma excepção, apresentando valores mais elevados de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ possivelmente devido à presença de partículas líticas nessa parte do organismo, uma vez que os espécimes não foram submetidos a nenhum processo de depuração, facto que é suportado pelo rácio K/Rb neste tecido ser idêntico aos do sedimento que coloniza.

De um modo geral, os resultados sugerem a ocorrência de fraccionamento geoquímico considerável entre os tecidos quer de *Scrobicularia plana* como de *Spartina maritima*; e embora a água marinha tenha influência no processo, que se reflecte nos rácios $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, Ca/Sr, Na/K e K/Rb, os principais mecanismos de fraccionamento devem estar relacionados com a biodisponibilidade para processos metabólicos específicos de cada um dos organismos.

VI.3. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS E ELECTRÓNICAS

- Ayres, M. & Harris, N. (1997). REE fractionation and Nd-isotope disequilibrium during crustal anatexis: constraints from Himalayan leucogranites. *Chemical Geology*, 139(1-4), 249–269.
- Bahlburg, H. & Dobrzinski, N. (2011). A review of the Chemical Index of Alteration (CIA) and its application to the study of Neoproterozoic glacial deposits and climate transitions. In: E. Arnaud, G. P. Halverson, & G. Shields-Zhou (Eds.), *The geological record of Neoproterozoic glaciations. Memoirs Geological Society No. 36*. London: Geological Society of London, 81–92.
- Bickle, M. J. (1994). The role of metamorphic decarbonation reactions in returning strontium to the silicate sediment mass. *Nature*, 367(6465), 699–704.
- Braun, J.-J.; Pagel, M.; Herbillin, A., & Rosin, C. (1993). Mobilization and redistribution of REEs and thorium in a syenitic lateritic profile: A mass balance study. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57(18), 4419–4434.
- Brems, D.; Ganio, M.; Latruwe, K.; Balcaen, L.; Carremans, M.; Gimeno, D.; Silvestri, A.; Vanhaecke, F.; Muchez, P. & Degryse, P. (2013). Isotopes on the beach, Part 2: neodymium isotopic analysis for the provenancing of roman glass-making. *Archaeometry*, 55(3), 449–464.
- Bryan, G. W., & Langston, W. J. (1992). Bioavailability, accumulation and effects of heavy metals in sediments with

- special reference to United Kingdom estuaries: a review. *Environmental Pollution*, 76(2), 89–131.
- Bryan, G. W., Langston, W. J., & Hummerstone, L. G. (1980). *The use of biological indicators of heavy metal contamination in estuaries with special reference to an assessment of the biological availability of metals in estuarine sediments from south-west Britain*. Marine Biological Association of the United Kingdom - Occasional Publication Nº1, 73p..
- Bryan, G. W., Langston, W. J., Hummerstone, L. G., & Burt, G. R. (1985). *A guide to the assessment of heavy metal contamination in estuaries using biological indicators*. Marine Biological Association of the United Kingdom - Vol. Occasional, 92p.
- Bryan, G. W. & Uysal, H. (1978). Heavy metals in the burrowing bivalve *Scrobicularia Plana* from the Tamar Estuary in relation to environmental levels. *Journal of the Marine Biological Association of the United Kingdom*, 58(1), 89–108.
- Burke, D. J.; Weis, J. S. & Weis, P. (2000). Release of Metals by the Leaves of the Salt Marsh Grasses *Spartina alterniflora* and *Phragmites australis*. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 51(2), 153–159.
- Caçador, I.; Caetano, M.; Duarte, B. & Vale, C. (2009). Stock and losses of trace metals from salt marsh plants. *Marine Environmental Research*, 67(2), 75–82.
- Caçador, I.; Vale, C. & Catarino, F. (2000). Seasonal variation of Zn, Pb, Cu and Cd concentrations in the root-sediment system of *Spartina maritima* and *Halimione portulacoides* from Tagus estuary salt marshes. *Marine Environmental Research*, 49(3), 279–290.
- Caçador, M. I. V. (1994). *Acumulação e retenção de metais pesados nos sapais do Estuário do Tejo*. Universidade de Lisboa, 143p..
- Caeiro, S. S. F. S. (2004). *Environmental Data Management in the Sado Estuary: Weight of Evidence To Assess Sediment Quality*. Dissertação de Doutoramento, Universidade Nova de Lisboa, 384p..
- Caetano, M.; Vale, C.; Cesário, R., & Fonseca, N. (2008). Evidence for preferential depths of metal retention in roots of salt marsh plants. *The Science of the Total Environment*, 390(2-3), 466–74.
- Cambrollé, J.; Redondo-Gómez, S.; Mateos-Naranjo, E. & Figueroa, M. E. (2008). Comparison of the role of two *Spartina* species in terms of phytostabilization and bioaccumulation of metals in the estuarine sediment. *Marine Pollution Bulletin*, 56(12), 2037–2042.
- Canário, J.; Branco, V. & Vale, C. (2007). Seasonal variation of monomethylmercury concentrations in surface sediments of the Tagus Estuary (Portugal). *Environmental Pollution (Barking, Essex : 1987)*, 148(1), 380–3.
- Canário, J.; Vale, C.; Poissant, L.; Nogueira, M.; Pilote, M. & Branco, V. (2010). Mercury in sediments and vegetation in a moderately contaminated salt marsh (Tagus Estuary, Portugal). *Journal of Environmental Sciences*, 22(8),
- Capo, R. C.; Stewart, B. W. & Chadwick, O. A. (1998). Strontium isotopes as traces of ecosystem processes: theory and methods. *Geoderma*.
- Cardoso, R. B. S. M. (2008). *Estudo geoquímico e sedimentológico de ambientes estuarinos do litoral português: Lima, Tejo e Mira*. Dissertação de Mestrado, Universidade de Lisboa, 181p..
- Casagrande, C. & Boudouresque, C. F. (2005). Abundance, population structure and production of *Scrobicularia plana* and *Abra tenuis* (Bivalvia: Scrobicularidae) in a Mediterranean Brackish Lagoon, Lake Ichkeul, Tunisia. *International Review of Hydrobiology*, 90(4), 376–391.
- Cheggour, M.; Chafik, A.; Fisher, N. S. & Benbrahim, S. (2005). Metal concentrations in sediments and clams in four Moroccan estuaries. *Marine Environmental Research*, 59(2), 119–37.
- Cheggour, M.; Langston, W. J.; Chafik, A.; Texier, H.; Kaimouss, A.; Bakkas, S. & Boumezzough, A. (2000). Metals in the bivalve molluscs *Scrobicularia Plana* (da Costa) and *Cerastoderma Edule* (L.) and associated surface sediment from Oum er Rbia estuary (Moroccan Atlantic coast). *Toxicological & Environmental Chemistry*, 77, 49–73.
- Cheggour, M.; Texier, H.; Moguedet, G. & Elkaïm, B. (1990). Metal exchanges in the fauna-sediment system. The case of *Nereis diversicolor* and *Scrobicularia plana* in the Bou Regreg estuary (Morocco). *Hydrobiologia*, 207(1), 209–219.
- Coelho, J. P.; Duarte, A. C.; Pardal, M. A. & Pereira, M. E. (2014). *Scrobicularia plana* (Mollusca, Bivalvia) as a biomonitor for mercury contamination in Portuguese estuaries. *Ecological Indicators*, 46, 447–453.

- Coelho, J. P.; Policarpo, E.; Pardal, M. A.; Millward, G. E.; Pereira, M. E. & Duarte, A. C. (2007). Mercury contamination in invertebrate biota in a temperate coastal lagoon (Ria de Aveiro, Portugal). *Marine Pollution Bulletin*, 54(4), 475–80.
- Coelho, J. P.; Rosa, M.; Pereira, E.; Duarte, A. & Pardal, M. A. (2006). Pattern and annual rates of *Scrobicularia plana* mercury bioaccumulation in a human induced mercury gradient (Ria de Aveiro, Portugal). *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 69(3-4), 629–635.
- Couto, T.; Duarte, B.; Barroso, D.; Caçador, I. & Marques, J. C. (2013). Halophytes as sources of metals in estuarine systems with low levels of contamination. *Functional Plant Biology*, 40(9), 931–939.
- Dasch, E. J. (1969). Strontium isotopes in weathering profiles, deep-sea sediments, and sedimentary rocks. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 33(12), 1521–1552.
- DePaolo, D. J. & Wasserburg, G. J. (1976). Nd isotopic variations and petrogenetic models. *Geophysical Research Letters*, 3(5), 249–252.
- Duarte, B.; Caetano, M.; Almeida, P. R.; Vale, C. & Caçador, I. (2010). Accumulation and biological cycling of heavy metal in four salt marsh species, from Tagus estuary (Portugal). *Environmental Pollution (Barking)*, 158(5), 1661–8.
- Faure, G. (1986). *Principles of Isotope Geology* (2nd Edition). John Wiley and Sons, 589p..
- Feng, J.-L.; Zhu, L.-P.; Zhen, X.-L. & Hu, Z.-G. (2009). Grain size effect on Sr and Nd isotopic compositions in eolian dust: Implications for tracing dust provenance and Nd model age. *Geochemical Journal*, 43, 123–131.
- França, S.; Vinagre, C.; Caçador, I. & Cabral, H. N. (2005). Heavy metal concentrations in sediment, benthic invertebrates and fish in three salt marsh areas subjected to different pollution loads in the Tagus Estuary (Portugal). *Marine Pollution Bulletin*, 50(9), 998–1003.
- Freire, P.; Taborda, R. & Andrade, C. (2006). Caracterização das praias estuarinas do Tejo. *8º Congresso da Água: água, sede de sustentabilidade*, pp. 251–252.
- Fritz, P., & Fontes, J. C. (1980). *Handbook of Environmental Isotope Geochemistry: The terrestrial environment*, A. Elsevier, 545p..
- Goldstein, S. J. & Jacobsen, S. B. (1987). The Nd and Sr isotopic systematics of river-water dissolved material: Implications for the sources of Nd and Sr in seawater. *Chemical Geology: Isotope Geoscience Section*, 66(3-4), 245–272.
- Goldstein, S. J. & Jacobsen, S. B. (1988). Nd and Sr isotopic systematics of river water suspended material: implications for crustal evolution. *Earth and Planetary Science Letters*, 87(3), 249–265.
- Guerreiro, J. (1991). *Ecologia, dinâmica e produção de Scrobicularia plana (Da Costa, 1778) (Mollusca, bivalvia) nos estuários dos rios Mira e Tejo (Portugal)*. Dissertação de Doutoramento, Universidade de Lisboa, 289p.
- Guerreiro, J. (1998). Growth and production of the bivalve *Scrobicularia plana* in two southern european estuaries. *Vie et Milieu*, 48(2), 121–131.
- Hughes, R. N. (1969). A study of feeding in *Scrobicularia plana*. *Journal of the Marine Biological Association of the United Kingdom*, 49(03), 805.
- Hughes, R. N. (1970). An Energy Budget for a Tidal-Flat Population of the Bivalve *Scrobicularia plana* (Da Costa). *The Journal of Animal Ecology*, 39(2), 357.
- Jehlicka, J. (2009). Sedimentary Geochemistry. In: J. Lastovicka (Ed.), *Geophysics and Geochemistry - Vol. III*. Institute of Atmospheric Physics, Academy of Sciences of the Czech Republic.
- Joubert, Y.; Pan, J.-F.; Buffet, P.-E.; Pilet, P.; Gilliland, D.; Valsami-Jones, E.; Mouneyrac, C & Amiard-Triquet, C. (2013). Subcellular localization of gold nanoparticles in the estuarine bivalve *Scrobicularia plana* after exposure through the water. *Gold Bulletin*, 46(1), 47–56.
- Kalman, J.; Smith, B. D.; Bury, N. R. & Rainbow, P. S. (2014). Biodynamic modelling of the bioaccumulation of trace metals (Ag, As and Zn) by an infaunal estuarine invertebrate, the clam *Scrobicularia plana*. *Aquatic Toxicology*, 154, 121–30.
- Kennedy, M. J.; Chadwick, O. A.; Vitousek, P. M.; Derry, L. A. & Hendricks, D. M. (1998). Changing sources of base cations during ecosystem development, Hawaiian Islands. *Geology*, 26(11), 1015–1018.

- Luoma, S. N.; Ho, Y. B.; & Bryan, G. W. (1995). Fate, bioavailability and toxicity of silver in estuarine environments. *Marine Pollution Bulletin*, 31(1-3), 44–54.
- Luque, C. J.; Castellanos, E. M.; Castillo, J. M.; Gonzalez, M.; Gonzalez-Vilches, M. C. & Figueroa, M. E. (1999). Metals in halophytes of a contaminated estuary (Odiel Saltmarshes, SW Spain). *Marine Pollution Bulletin*, 38(1), 49–51.
- McKenna, I. M.; Chaney, R. L.; & Williams, F. M. (1993). The effects of cadmium and zinc interactions on the accumulation and tissue distribution of zinc and cadmium in lettuce and spinach. *Environmental Pollution*, 79(2), 113–120.
- McLennan, S.; Taylor, S.; McCulloch, M. & Maynard, J. (1990). Geochemical and Nd-Sr isotopic composition of deep-sea turbidites: Crustal evolution and plate tectonic associations. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 54(7), 2015–2050.
- McLennan, S. M. (1993). Weathering and Global Denudation. *The Journal of Geology*, 101(3), 295–303.
- Metcalf-Smith, J. L. (1994). Influence of species and sex on metal residues in freshwater mussels (family unionidae) from the St. Lawrence river, with implications for biomonitoring programs. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 1433–1443.
- Meyer, I.; Davies, G. R. & Stuut, J.-B. W. (2011). Grain size control on Sr-Nd isotope provenance studies and impact on paleoclimate reconstructions: An example from deep-sea sediments offshore NW Africa. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 12(3),
- Moreira, S.; Freitas, M. C.; Munhá, J.; Tassinari, C. & Andrade, C. (2010). Geochemical patterns of *Spartina maritima* from Portuguese estuaries. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74(11), 725.
- Neff, J. M. (2002). *Bioaccumulation in Marine Organisms*. *Bioaccumulation in Marine Organisms*. Elsevier.
- Nesbitt, H. & Young, G. (1984). Prediction of some weathering trends of plutonic and volcanic rocks based on thermodynamic and kinetic considerations. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 48(7), 1523–1534.
- Nesbitt, H. W. & Young, G. M. (1982). Early Proterozoic climates and plate motions inferred from major element chemistry of lutites. *Nature*, 299(5885), 715–717.
- Oliveira, M. C. R. M. (2012). *Moluscos bivalves em Portugal: composição química e metais contaminantes*. Dissertação de Mestrado, Universidade Nova de Lisboa, 65p.
- Padinha, C.; Santos, R. & Brown, M. T. (2000). Evaluating environmental contamination in Ria Formosa (Portugal) using stress indexes of *Spartina maritima*. *Marine Environmental Research*, 49(1), 67–78.
- Podar, D.; Ramsey, M. H. & Hutchings, J. H. (2004). Effect of cadmium, zinc and substrate heterogeneity on yield, shoot metal concentration and metal uptake by *Brassica juncea*: Implications for human health risk assesment and phytoremediation. *New Phytologist*, 163(2), 313–324.
- Ravera, O. (2001). Monitoring of the aquatic environment by species accumulator of pollutants: A review. *Journal of Limnology*, 60(Suppl. 1), 63–78.
- Ravera, O., Cenci, R., Beone, G. M., Dantas, M., & Lodigiani, P. (2003). Trace element concentrations in freshwater mussels and macrophytes as related to those in their environment. *Journal of Limnology*, 62(1), 61.
- Reboreda, R. & Caçador, I. (2007). Halophyte vegetation influences in salt marsh retention capacity for heavy metals. *Environmental Pollution*, 146(1), 147–154.
- Reboreda, R.; Caçador, I.; Pedro, S. & Almeida, P. R. (2008). Mobility of metals in salt marsh sediments colonised by *Spartina maritima* (Tagus estuary, Portugal). *Hydrobiologia*, 606(1), 129–137.
- Reboreda, F. (1993). How differences in the field influence Cu, Fe and Zn uptake by *Halimione portulacoides* and *Spartina maritima*. *Science of The Total Environment*, 133(1-2), 111–132.
- Rozema, J.; Gude, H., & Pollak, G. (1981). An ecophysical study of the salt secretion of four halophytes. *New Phytologist*, 89(2),
- Rudnick, R. L. & Gao, S. (2005). Composition of the continental crust. In: R. L. Rudnick (Ed.), *Treatise On Geochemistry - The crust (Volume 3)*. Elsevier Science, pp. 1–64.
- Ruiz, J. M. & Saiz-Salinas, J. I. (2000). Extreme variation in the concentration of trace metals in sediments and bivalves

- from the Bilbao estuary (Spain) caused by the 1989–90 drought. *Marine Environmental Research*, 49(4), 307–317.
- Saiz-Salinas, J. I.; Ruiz, J. M. & Frances-Zubillaga, G. (1996). Heavy metal levels in intertidal sediments and biota from the Bidasoa Estuary. *Marine Pollution Bulletin*, 32(1), 69–71.
- Sánchez, J.; SanLeon, D. & Izco, J. (2001). Primary colonisation of mudflat estuaries by *Spartina maritima* (Curtis) Fernald in Northwest Spain: vegetation structure and sediment accretion. *Aquatic Botany*, 69(1), 15–25.
- Swinden, H. S.; Jenner, G. A. & Szybinski, Z. A. (1997). Magmatic and tectonic evolution of the Cambrian-Ordovician Laurentian margin of Iapetus: Geochemical and isotopic constraints from the Notre Dame Subzone, Newfoundland. In: A. K. Sinha, B. J. Whalen, & J. P. Hogan (Eds.), *The Nature of Magmatism in the Appalachian Orogen* (pp. 337–365). Geological Society of America.
- Taborda, R.; Freire, P.; Silva, A.; Andrade, C. & Freitas, M. C. (2009). Origin and evolution of Tagus estuarine beaches. *Journal of Coastal Research*, 56, 213–217.
- Tao, H.; Wang, Q.; Yang, X. & Jiang, L. (2013). Provenance and tectonic setting of Late Carboniferous clastic rocks in West Junggar, Xinjiang, China: A case from the Hala-alat Mountains. *Journal of Asian Earth Sciences*, 64, 210–222.
- Taylor, S.R. & McLennan, S.M. (1995). The geochemical evolution of the continental crust. *Reviews in Geophysics* 33, 241–265.
- Taylor, S. R.; McLennan, S. M.; Armstrong, R. L., & Tarney, J. (1981). The Composition and Evolution of the Continental Crust: Rare Earth Element Evidence from Sedimentary Rocks [and Discussion]. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 301(1461), 381–399.
- Tripathy, G. R.; Singh, S. K. & Krishnaswami, S. (2012). Sr and Nd isotopes as tracers of chemical and physical erosion. In: M. Baskaran (Ed.), *Handbook of Environmental Isotope Geochemistry*. Springer-Verlag, 521–552.
- Tynan, S.; Eggins, S.; Kinsley, L.; Welch, S. A. & Kirsten, D. (2005). Mussels shells as environmental tracers: an example from the Loveday basin. *Regolith 2005*, pp. 314–317.
- Vale, C.; Canário, J.; Caetano, M.; Lavrado, J. & Brito, P. (2008). Estimation of the anthropogenic fraction of elements in surface sediments of the Tagus Estuary (Portugal). *Marine Pollution Bulletin*, 56, 1353–1376.
- Vogel-Mikus, K.; Drobne, D., & Regvar, M. (2005). Zn, Cd and Pb accumulation and arbuscular mycorrhizal colonisation of pennycress *Thlaspi praecox* Wulf. (Brassicaceae) from the vicinity of a lead mine and smelter in Slovenia. *Environmental Pollution (Barking, Essex : 1987)*, 133(2), 233–42.
- Nesbitt, H. & Markovics, G. (1997). Weathering of granodioritic crust, long-term storage of elements in weathering profiles, and petrogenesis of siliciclastic sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61(8), 1653–1670.
- Weis, J. S. & Weis, P. (2004). Metal uptake, transport and release by wetland plants: Implications for phytoremediation and restoration. *Environment International*, 30(5), 685–700.
- Windham, L.; Weis, J. S. & Weis, P. (2001). Patterns and processes of mercury release from leaves of two dominant salt marsh macrophytes, *Phragmites australis* and *Spartina alterniflora*. *Estuaries*, 24(6), 787.
- Windham, L.; Weis, J. S. & Weis, P. (2003). Uptake and distribution of metals in two dominant salt marsh macrophytes, *Spartina alterniflora* (cordgrass) and *Phragmites australis* (common reed). *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 56(1), 63–72.
- Yan, D.; Chen, D.; Wang, Q. & Wang, J. (2010). Large-scale climatic fluctuations in the latest Ordovician on the Yangtze block, south China. *Geology*, 38(7), 599–602.
- Yannic, G.; Baumel, A. & Ainouche, M. (2004). Uniformity of the nuclear and chloroplast genomes of *Spartina maritima* (Poaceae), a salt-marsh species in decline along the Western European Coast. *Heredity*, 93(2), 182–188.

CAPÍTULO VII – Considerações finais e trabalhos futuros

A presente dissertação que teve como principal objecto de estudo o Estuário do Sado, visa ser um contributo da geoquímica e da sedimentologia na caracterização de influências antropogénicas. Os resultados obtidos são de importância fundamental como suporte na gestão dos ambientes intermareais e para a preservação da sustentabilidade do ecossistema, especialmente porque este é um dos principais estuários portugueses. Porém, para estabelecer valores de fundo geoquímicos locais/regionais, que são cruciais para identificar situações de contaminação e avaliar o grau em que ocorre, é necessário conhecer os processos sedimentológicos e geoquímicos que ocorreram nos últimos séculos de modo a avaliar correctamente os valores prístinos, ou pelo menos pré-industriais, que caracterizam a área de estudo em termos de metais vestigiais.

A existência da restinga de Tróia promove um efeito de abrigo relativamente à agitação marítima, permitindo o desenvolvimento de importantes áreas intermareais no domínio estuarino interno, como é o caso do Sapal de Alcácer do Sal, do Faralhão, da Carrasqueira e da Malha da Costa. Embora o estudo da sedimentação nestas áreas se encontre compartimentado em uma abordagem à meso- e micro-escala temporal, os resultados obtidos em cada um dos capítulos encontram-se interligados, existindo uma retroatividade nas interpretações e conclusões obtidas.

A sedimentação secular do Estuário do Sado (abordagem à mesoescala temporal) foi aferida com base em quatro sondagens amostradas no alto sapal das áreas intermareais acima mencionadas que se caracterizam pela deposição monótona de vasas, sem carbonato de cálcio e com elevado teor em matéria orgânica, que aumenta na camada superficial (~25 cm) especialmente devido aos tecidos subterrâneos da vegetação halófito colonizadora desses ambientes, mas também de detritos dessas plantas que são incorporados no sedimento. Efectivamente, do ponto de vista sedimentológico, estas colunas sedimentares são muito semelhantes, estando a diferença associada essencialmente ao teor em matéria orgânica, cujos valores máximos obtidos nas colunas sedimentares do estuário inferior (FAR-S, CAR-S e MC3) duplicam os teores máximos obtidos na coluna sedimentar do estuário superior (ALC-S); tal situação resulta da colonização do alto sapal por espécies distintas em resultados de diferenças significativas de salinidade ao longo do sistema estuarino.

A coluna sedimentar representativa do estuário superior, com uma espessura de 269 cm, de acordo com datações por ^{14}C , representa a sedimentação que ocorreu no Sapal de Alcácer do Sal desde o início do século XIV; porém, na secção basal que se desenvolve até à profundidade de 78 cm, foi identificada a ocorrência de processos diagenéticos que afectam o padrão de deposição expectável de metais vestigiais como o Ni, Cu e Zn que exibem maiores concentrações nesta secção comparativamente à secção

suprajacente. Enquanto para o Ni foi possível diferenciar acima dos 78 cm de profundidade uma secção com concentrações mais baixas ($47 - 54 \text{ mg kg}^{-1}$), correspondente a sedimentos depositados entre a segunda metade do século XVII e a primeira metade do século XIX, e que se pressupõe como característica de valores pré-industriais deste elemento; para os outros dois metais não foi possível definir ao longo dos 78 cm superficiais uma secção com concentrações destacadamente inferiores. A aplicação do método geoquímico também permitiu definir teoricamente valores de fundo geoquímico para o Cr e o Pb no estuário superior de $115 - 147$ e $44 - 63 \text{ mg kg}^{-1}$, com base em sedimentos que se depositaram anteriormente à segunda metade do século XV; contudo, na secção de topo não se verifica um incremento das concentrações destes metais em resultado das actividades mineiras que nos principais coutos mineiros tiveram o seu auge na segunda metade do século XIX. Estes intervalos de concentração são similares aos obtidos quando se recorre a métodos estatísticos – técnica iterativa 2σ ou função distribuição cumulada, para a avaliação dos valores de fundo geoquímico., embora na maioria dos casos o valor-limiar obtido por esta última metodologia seja ligeiramente superior. Todavia, é preciso fazer a ressalva que no método estatístico o número de amostras que foram consideradas como constituindo o conjunto de dados que caracteriza o valor de fundo geoquímico nesta zona do estuário pode ser até 4 vezes superior ao número de amostras que constituem a secção definida pelo operador especializado; tal situação ocorre porque o método estatístico não tem em conta a profundidade da amostra, mas somente a sua concentração, englobando deste modo amostras que se depositaram posteriormente ao início da mineração industrial na bacia hidrográfica do Sado (segunda metade do séc. XVIII) mas que exibem concentrações idênticas às que caracterizam os valores de fundo geoquímico. Os Factores de Enriquecimento determinados para ALC-S com recurso a estas concentrações tendem a ser inferiores a 1,5, indicando a ausência de sedimentos contaminados em Cr, Ni, Cu, Zn e Pb.

As colunas sedimentares do estuário inferior, com espessuras desde 78 a 131 cm, são, com base nas taxas de sedimentação inferidas com recurso ao ^{137}Cs , ($0,34$ a $0,40 \text{ cm ano}^{-1}$) representativas da sedimentação que ocorreu ao longo 300 a 350 anos ou seja, a partir do século XVII – XVIII. Dada a limitação do número de amostras analisadas do ponto de vista da geoquímica elementar em cada uma das sondagens ($n = 15$ a 22), aplicou-se uma metodologia integrada para a identificação das concentrações pré-industriais em cada uma das colunas sedimentares. Verificou-se que numa mesma coluna sedimentar a secção onde as concentrações de cada metal são mais baixas e uniformes (ou que variam dentro de um intervalo de concentrações fixo) nem sempre correspondem à secção basal, devido por exemplo à ocorrência de efeitos diagenéticos que conduzem à precipitação desses metais (*e.g.* Zn na coluna sedimentar CAR2), e que o seu limite superior em termos de profundidade, e consequentemente em idade, também é distinto, sendo o Pb o metal que apresenta mais tardiamente um incremento das suas concentrações. Esta observação, ressalva a ideia de que aquando da avaliação de valores de fundo geoquímico, a secção que caracteriza as concentrações pristinas/pré-industriais deve ser definida para cada um dos metais isoladamente e tendo em conta a ocorrência de eventuais processos que poderão

alterar as concentrações observadas. As concentrações pristinas/pré-industriais para cada um dos metais são semelhantes nas três colunas sedimentares, o que permitiu definir um valor de fundo regional que caracteriza o estuário inferior do Sado. Assim sendo, os valores de fundo geoquímico do Cu, Zn e Pb são 37 – 46, 67 – 154 e 15 – 43 mg kg⁻¹, respectivamente, e correspondem a intervalos de concentração inferiores aos obtidos para o estuário superior. Com base nestes valores, o cálculo de Factores de Enriquecimento permite determinar a ocorrência de enriquecimento na camada superficial destas colunas sedimentares nos três metais, excepto em Pb na coluna sedimentar representativa da Carrasqueira, e que o início do enriquecimento em cada um dos metais não é síncrono nas três áreas intermareais, o que deverá estar associado à distância dos focos antrópicos destes metais embora seja preciso ter em conta que a biomassa subterrânea das plantas colonizadoras e de outras partículas de matéria orgânica possam ter alguma influência nos valores obtidos. Enquanto o surgimento do Cu e Zn acima dos valores que caracterizam o valor de fundo geoquímico devem estar associados à implementação de diversas tipologias de indústrias na Península da Mitrena, processo que se iniciou na década 20 do século XIX, mas que teve maior expressão nas décadas de 60 e 70 do mesmo século, no caso do Pb, o aumento da concentração deste metal nos sedimentos ocorre em associação à existência de tráfego automóvel nas imediações do local em causa; por exemplo, no Sapal da Malha da Costa e da Carrasqueira, esse incremento observa-se após a construção das estradas que estabelecem a ligação entre Tróia e Comporta, e entre esta última localidade e Alcácer do Sal, respectivamente. Por sua vez no Sapal do Faralhão esse incremento processa-se em associação com o acentuado desenvolvimento do complexo industrial da Mitrena, onde a implantação de inúmeras indústrias certamente conduziu a um maior fluxo de transportes na área. A existência destes valores de fundo geoquímico para o estuário inferior, permitem a identificação de situações de contaminação tendo em conta a variabilidade natural destes três metais, não sendo então necessário recorrer-se a valores de referência que podem conduzir à sub- ou sobrestimação do enriquecimento em metais nos sedimentos.

A sedimentação actual do estuário do Sado, estudada com base em amostras superficiais recolhidas ao longo de perfis longitudinais em ambiente de raso de maré e sapal (abordagem à microescala temporal), no Sapal de Alcácer do Sal (ALC-S), do Faralhão (FAR-S), da Carrasqueira (CAR-S) e da Malha da Costa (TRO-S), é tipicamente vasosa com elevados teores em matéria orgânica, com excepção dos sedimentos recolhidos ao longo de TROS-S que apresentam um carácter arenoso, uma vez que o Sapal da Malha da Costa se desenvolve na margem interna da restinga de Tróia, que serve de fonte de areias para esta área intermareal. Do ponto de vista estatístico, não existe sazonalidade dos parâmetros sedimentológicos e geoquímicos das amostras recolhidas no Outono de 2005 e na Primavera de 2006; porém, existe variabilidade espacial desses mesmos parâmetros ao longo do estuário não só devido a diferenças texturais e composicionais, associadas à presença de matéria orgânica e de bioclastos, que se reflectem nas concentrações de elementos como o Si, Al, K, Rb, Ca e Sr, mas também em resultado de diferentes fontes antrópicas de metais para o sistema estuarino. Mesmo após se proceder à normalização dos

teores de Cr, Ni, Cu, Zn e Fe com o Al como elemento normalizador, de modo a mitigar o efeito textural, constata-se que os teores em Zn são marcadamente mais elevados nos sedimentos do Sapal de Alcácer do Sal comparativamente às restantes áreas intermareais. Tal advém do fornecimento de Zn que é veículado através da rede fluvial e que alcança o estuário superior, sendo incorporado em maiores proporções nesta zona do estuário comparativamente ao Zn introduzido no estuário inferior associado às indústrias existentes nas suas margens. Contudo, os sedimentos de ALC-S não exibem qualquer tipo de enriquecimento tanto em Zn, como em Cr, Ni, Cu e Pb, se tivermos em conta os “valores de fundo geoquímico” do estuário superior; mas nas áreas intermareais do estuário inferior, verifica-se a ocorrência de enriquecimento/contaminação em Cu, Ni e Pb nos ambientes de raso de maré e sapal, com excepção em algumas amostras da Malha da Costa, o que dever-se-á ao carácter arenoso destas amostras, uma vez que o quartzo é quimicamente inerte.

Assim sendo constata-se que se observam diferenças nas características, especialmente a nível geoquímico, dos sedimentos que constituem as áreas intermareais do estuário inferior e superior, às duas escalas temporais.

O estudo geoquímico elementar e isotópico de sedimentos superficiais de ambiente de raso de maré e sapal do Rosário e do raso de maré distal do Sítio das Hortas, ambos no estuário do Tejo, e do Sapal do Faralhão, no estuário do Sado, indicam que os sedimentos destes ambientes são compostos por sedimentos de origem continental, resultantes da erosão moderada de litologias parentais com composição semelhante à Crusta Continental Superior. Para cada uma destas áreas intermareais, também se efectuou o estudo geoquímico elementar e isotópico do molusco bivalve *Scrobicularia plana* e da planta halófita *Spartina maritima*, e embora estes organismos vivam intrinsecamente associados ao sedimento de substrato, os respectivos tecidos apresentem uma assinatura isotópica em Sr característica da água marinha ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} \sim 0,709$). Todavia, verifica-se que conseguem bioacumular alguns elementos nos seus tecidos relativamente aos sedimentos que colonizam, especialmente nas vísceras e raízes, respectivamente; embora a ocorrência de bioacumulação em Na, Mg e K deva derivar das elevadas concentrações destes elementos na água que impregna os tecidos dos organismos amostrados, a bioacumulação de metais e metaloides associados a problemas de cariz ambiental (Co, Cu, Zn, As, Ag, Cd, Au e Hg) deve ser dependente da biodisponibilidade destes elementos vestigiais para cada uma das espécies.

Verificou-se ao longo da escrita desta dissertação que embora exista uma quantidade razoável de dados geoquímicos para este sistema estuarino, por vezes é difícil a sua utilização, devido a estes não se encontrarem claramente expressos na literatura existente, mas também por serem muitas vezes omissas informações relativas a esses dados. Todavia, todo o trabalho desenvolvido deixa “a porta aberta” para a realização de mais estudos para complementar e aprofundar as conclusões obtidas.

Como trabalho futuro seria de elevado interesse o estudo de colunas sedimentares recolhidas ao longo do Canal de Alcácer, de modo a estabelecer valores de fundo geoquímico para o estuário superior do Sado, caso se verifique que estes são efectivamente distintos daqueles que caracterizam o estuário inferior. No estuário inferior seria de interesse definir valores de fundo geoquímico para mais elementos, especialmente aqueles que se encontram presentes no Despacho-Conjunto que define as práticas das operações de dragagens, que são bastante frequentes em meios estuarinos. Idealmente esta abordagem deveria ser estendida a outros estuários portugueses, uma vez que cada estuário é único, quer seja na configuração e morfologia que apresenta, nas litologias que são drenadas na sua bacia de drenagem, bem como no modo como se processa a dispersão dos elementos de interesse de cariz ambiental no seu interior. Esta informação de base seria fulcral na criação de legislação associada à contaminação de ambientes estuarinos.

O estudo geoquímico elementar e isotópico efectuado no estuário do Tejo e do Sado, este deveria ser estendido não só para o restante estuário, mas também aos sedimentos de fundo do rio Sado, o que associado a um bom conhecimento da geoquímica das formações aflorantes, poderia conduzir à identificação das litologias com maior contributo para o fornecimento sedimentar do estuário do Sado.

Em termos da relação entre a composição geoquímica do biota (*Scrobicularia plana* e *Spartina maritima*) e o sedimento que serve de substrato, a análise geoquímica por extracção sequencial dos sedimentos seria fundamental para identificar em que fase do sedimento os elementos analisados se encontram presentes está associado, de modo a elucidar o motivo pelo qual um dado elemento foi ou não bioacumulado por estes organismos.

*Anexo I – Qualidade analítica das metodologias de
análise química de amostras geológicas e
biológicas*

Anexo I. 1 – Exactidão (erro (%)) e precisão (s) da análise química das amostras de sedimento da sondagem ALC-S do estuário do Sado, realizada por EDXRF, relativamente ao Material de Referência Certificado SRM 2704 (\bar{x} –valor médio, * valor recomendado).

ELEMENTO			LIMITE DE DETECÇÃO (mg kg ⁻¹)	MEDIÇÃO					\bar{x}	VALOR CERTIFICADO	ERRO (%)	s
				1	2	3	4	5				
Al	%	K α	194	6,44	6,51	6,22	6,07	6,07	6,26	6,11	2,5	0,21
Si	%	K α	157	29,57	29,46	29,56	29,04	29,37	29,40	29,1	1,0	0,22
S	%	K α	1000	0,38	0,37	0,39	0,39	0,37	0,38	0,40	5,0	0,01
K	%	K α	185	1,91	1,9	1,92	1,9	1,87	1,9	2,00	5,0	0,02
Ca	%	K α	117	2,67	2,67	2,7	2,68	2,63	2,67	2,60	2,7	0,03
Ti	%	K α	57	0,47	0,46	0,46	0,46	0,46	0,46	0,46	0,0	0,00
Cr	mg kg ⁻¹	K α	25	129	136	144	145	133	137	135	2	7
Mn	mg kg ⁻¹	K α	20	549	549	533	612	539	556	555	0	32
Fe	%	K α	14	4,10	4,06	4,04	4,12	4,07	4,08	4,11	0,7	0,03
Ni	mg kg ⁻¹	K α	10	38	36	34	43	42	39	44	11	4
Cu	mg kg ⁻¹	K α	10	100	102	100	102	96	100	99	1	3
Zn	mg kg ⁻¹	K α	10	428	424	428	439	432	430	438	2	6
Rb	mg kg ⁻¹	K α	10	104	101	103	100	101	102	100*	2	2
Sr	mg kg ⁻¹	K α	10	136	135	134	135	132	134	130*	3	2
Zr	mg kg ⁻¹	K α	10	302	306	301	300	295	301	300*	0	4
Pb	mg kg ⁻¹	L β	26	152	155	169	171	167	163	161	1	9

Anexo I. 2 – Exactidão (erro (%)) e precisão (s) da análise química das amostras de sedimento da sondagem ALC-S relativamente ao material certificado SRM 1646 (\bar{x} –valor médio, * valor recomendado),

ELEMENTO			LIMITE DE DETECÇÃO (mg kg ⁻¹)	MEDIÇÕES					\bar{x}	VALOR CERTIFICADO	ERRO (%)	s
				1	2	3	4	5				
Al	%	K α	194	6,07	6,05	6,03	6,06	6,08	6,06	6,25	3,0	0,02
Si	%	K α	157	30,02	30,10	30,01	29,81	30,36	30,06	31,00*	3,0	0,18
S	%	K α	1000	0,93	0,93	1,02	0,94	0,96	0,96	0,96*	0,0	0,03
K	%	K α	185	1,73	1,72	1,7	1,69	1,7	1,71	1,40*	22,1	0,01
Ca	%	K α	117	0,73	0,72	0,72	0,73	0,73	0,73	0,83	12,0	0,00
Ti	%	K α	57	0,47	0,47	0,46	0,47	0,47	0,47	0,51*	7,8	0,00
Cr	mg kg ⁻¹	K α	25	85	66	68	64	67	70	76	8	8
Mn	mg kg ⁻¹	K α	20	349	343	339	326	347	341	375	9	8
Fe	%	K α	14	3,39	3,36	3,33	3,38	3,36	3,36	3,35	0,3	0,02
Ni	mg kg ⁻¹	K α	10	30	33	27	25	28	29	32	9	3
Cu	mg kg ⁻¹	K α	10	23	22	21	22	23	22	18	22	1
Zn	mg kg ⁻¹	K α	10	128	128	126	129	128	128	138	7	1
Rb	mg kg ⁻¹	K α	10	91	92	94	96	90	93	87*	7	2
Sr	mg kg ⁻¹	K α	10	158	155	158	157	156	157	-		1
Zr	mg kg ⁻¹	K α	10	401	409	409	400	398	403	-		5
Pb	mg kg ⁻¹	L β	26	37	34	34	38	32	35	28	25	2

Anexo I. 3 – Exactidão (erro (%)) e precisão (s) da análise química das amostras de sedimento superficiais dos perfis ALC-S, CAR-S, FAR-S e TRO-S do estuário do Sado, realizada por EDXRF, relativamente ao Material de Referência Certificado SRM 2704 (\bar{x} –valor médio, * valor recomendado).

ELEMENTO			LIMITE DE DETECÇÃO (mg kg ⁻¹)	MEDIÇÕES									\bar{x}	VALOR CERTIFICADO	ERRO (%)	s
				FAR-S OUT'05	FAR-S AB'06	CAR-S OUT'05	CAR-S AB'06	TRO-S OUT'05	TRO-S OUT'05 A	TRO-S AB'06	ALC-S OUT'05	ALC-S AB'06				
Al	%	Kα	194	5,83	5,94	5,88	5,96	6,13	6,15	6,05	6,14	6,14	6,02	6,11	1,5	0,12
Si	%	Kα	157	27,99	28,35	28,33	28,5	30,46	30,29	29,92	30,2	30,42	29,38	29,08	1,0	0,99
S	%	Kα	1000	0,39	0,36	0,39	0,39	0,43	0,42	0,4	0,41	0,43	0,40	0,40	0,0	0,02
K	%	Kα	185	1,92	1,93	1,95	1,96	1,97	2	1,96	1,95	2,01	1,96	2,00	2,0	0,03
Ca	%	Kα	117	2,54	2,54	2,56	2,59	2,58	2,62	2,56	2,59	2,64	2,58	2,60	0,8	0,03
Ti	%	Kα	57	0,45	0,45	0,46	0,46	0,45	0,46	0,46	0,46	0,47	0,46	0,46	0,0	0,01
Cr	mg kg ⁻¹	Kα	25	166	130	143	135	128	147	134	140	136	140	135	3,7	11
Mn	mg kg ⁻¹	Kα	20	635	552	599	569	563	616	605	615	558	590	555	6,3	28
Fe	%	Kα	14	4,13	4,08	4,12	4,17	4,12	4,19	4,12	4,16	4,21	4,14	4,11	0,7	0,04
Ni	mg kg ⁻¹	Kα	10	48	42	45	44	43	48	47	44	37	44	44	0,0	3
Cu	mg kg ⁻¹	Kα	10	99	100	99	98	97	100	97	99	98	99	99	0,0	1
Zn	mg kg ⁻¹	Kα	10	438	436	439	449	438	440	441	451	447	442	438	0,9	5
Sr	mg kg ⁻¹	Kα	10	133	135	133	137	133	135	136	135	138	135	130*	3,8	2
Pb	mg kg ⁻¹	Lβ	26	183	162	171	177	168	151	171	177	175	171	161	6,2	9

Anexo I. 4 – Exactidão (erro (%)) e precisão (s) da análise química das amostras de sedimento superficiais dos perfis ALC-S, CAR-S, FAR-S e TRO-S do estuário do Sado, realizada por EDXRF, relativamente ao Material de Referência Certificado GSD-9 (\bar{x} –valor médio, * valor recomendado).

ELEMENTO			LIMITE DE DETECÇÃO (mg kg ⁻¹)	MEDIÇÕES									\bar{x}	VALOR CERTIFICADO	ERRO (%)	s
				FAR-S OUT'05	FAR-S AB'06	CAR-S OUT'05	CAR-S AB'06	TRO-S OUT'05	TRO-S OUT'05 A	TRO-S AB'06	ALC-S OUT'05	ALC-S AB'06				
Al	%	Kα	194	4,68	4,99	4,75	4,75	5,02	4,97	4,82	5,09	5,06	4,90	5,60	12,5	0,14
Si	%	Kα	157	28,01	29,71	28,27	28,33	30,05	30,82	29,73	31,07	31,03	29,67	30,33	2,2	1,14
K	%	Kα	185	1,60	1,62	1,62	1,6	1,6	1,62	1,6	1,63	1,64	1,61	1,65	2,4	0,01
Ca	%	Kα	117	3,77	3,81	3,78	3,79	3,74	3,82	3,75	3,85	3,88	3,80	3,82	0,5	0,04
Ti	%	Kα	57	0,52	0,52	0,52	0,53	0,52	0,53	0,52	0,53	0,53	0,52	0,55	5,5	0,00
Cr	mg kg ⁻¹	Kα	25	80	87	81	73	76	79	78	84	75	79	85*	7,1	4,16
Mn	mg kg ⁻¹	Kα	20	590	534	555	601	590	608	594	606	612	588	620	5,2	25
Fe	%	Kα	14	3,29	3,26	3,27	3,32	3,28	3,33	3,27	3,32	3,35	3,30	3,40	2,9	0,03
Ni	mg kg ⁻¹	Kα	10	37	28	27	33	33	37	34	34	38	33	32	3,1	4
Cu	mg kg ⁻¹	Kα	10	36	37	37	41	36	41	40	39	39	38	32	18,8	2
Zn	mg kg ⁻¹	Kα	10	71	68	70	70	69	71	68	69	71	70	78	10,3	1
Sr	mg kg ⁻¹	Kα	10	178	179	174	181	178	180	175	180	182	179	166	7,8	2
Pb	mg kg ⁻¹	Lβ	26	21	34	18	26	19	27	23	20	30	24	23*	4,3	5

Anexo I. 5 – Exactidão (erro (%)) e precisão (s) da análise química das amostras de sedimentos superficiais da malha CAR-M do estuário do Sado, realizada por EDXRF, relativamente ao Material de Referência Certificado SRM 2704 (\bar{x} –valor médio, * valor recomendado).

ELEMENTO			LIMITE DE DETECÇÃO (mg kg ⁻¹)	MEDIÇÕES										\bar{x}	VALOR CERTIFICADO	ERRO (%)	s
				1	2	3	4	5	6	7	8	9	10				
Al	%	K α	194	6,33	6,26	6,20	6,18	6,06	6,01	5,72	6,04	5,70	5,85	6,04	6,11	1,1	0,21
Si	%	K α	157	29,69	29,1	29,32	29,91	29,23	29,29	28,76	28,92	28,99	28,97	29,22	29,1	0,4	0,34
S	%	K α	1000	0,39	0,37	0,39	0,40	0,39	0,41	0,44	0,43	0,42	0,43	0,41	0,40	2,5	0,02
K	%	K α	185	1,83	1,86	1,8	1,85	1,84	1,91	1,88	1,93	1,96	1,89	1,88	2,00	6,0	0,05
Ca	%	K α	117	2,59	2,61	2,62	2,61	2,60	2,77	2,72	2,75	2,8	2,74	2,68	2,60	3,1	0,08
Ti	%	K α	57	0,45	0,47	0,46	0,47	0,46	0,46	0,45	0,45	0,45	0,44	0,46	0,46	0,0	0,01
Cr	mg kg ⁻¹	K α	25	152	144	129	135	136	149	142	130	138	129	138	135	2	8
Mn	mg kg ⁻¹	K α	20	588	598	538	541	555	547	546	532	564	539	555	555	0	21
Fe	%	K α	14	4,10	4,12	4,08	4,09	4,10	4,05	3,98	4,00	4,09	4,00	4,06	4,11	1,2	0,05
Ni	mg kg ⁻¹	K α	10	43	44	41	42	41	40	39	39	41	42	41	44	7	2
Cu	mg kg ⁻¹	K α	10	96	98	97	100	97	99	97	98	97	97	98	99	1	1
Zn	mg kg ⁻¹	K α	10	433	436	426	429	437	430	444	427	434	428	432	438	1	5
Rb	mg kg ⁻¹	K α	10	101	102	102	103	105	106	98	100	105	103	102	100*	2	2
Sr	mg kg ⁻¹	K α	10	133	137	135	135	130	136	132	132	139	136	135	130*	4	3
Zr	mg kg ⁻¹	K α	10	307	293	307	307	296	304	299	307	304	293	302	300*	1	6
Pb	mg kg ⁻¹	L β	26	162	180	160	168	178	172	171	164	169	169	169	161	5	6

Anexo I. 6 – Exactidão (erro (%)) e precisão (s) da análise química das amostras de sedimentos superficiais da malha CAR-M do estuário do Sado, realizada por EDXRF, relativamente ao Material de Referência Certificado SRM 1646 (\bar{x} –valor médio, * valor recomendado).

ELEMENTO			LIMITE DE DETECÇÃO (mg kg ⁻¹)	MEDIÇÕES										\bar{x}	VALOR CERTIFICADO	ERRO (%)	s
				1	2	3	4	5	6	7	8	9	10				
Al	%	K α	194	6,06	6,17	6,08	6,11	6,05	5,84	5,75	5,77	5,92	5,74	5,95	6,25	4,8	0,16
Si	%	K α	157	30,40	30,53	30,71	30,26	30,37	30,25	30,40	30,37	30,73	30,59	30,46	31,00*	1,7	0,16
S	%	K α	1000	0,97	0,99	0,99	0,97	0,98	1,05	1,05	1,07	1,08	1,09	1,02	0,96*	6,3	0,05
K	%	K α	185	1,67	1,68	1,67	1,66	1,69	1,73	1,74	1,72	1,8	1,78	1,71	1,40*	22,1	0,05
Ca	%	K α	117	0,71	0,71	0,72	0,70	0,72	0,75	0,76	0,74	0,8	0,79	0,74	0,83	10,8	0,03
Ti	%	K α	57	0,47	0,47	0,46	0,47	0,47	0,46	0,46	0,45	0,46	0,46	0,46	0,51*	9,8	0,01
Cr	mg kg ⁻¹	K α	25	72	69	69	72	81	70	66	65	70	63	70	76	8	5
Mn	mg kg ⁻¹	K α	20	353	356	366	343	359	351	349	333	352	346	351	375	6	9
Fe	%	K α	14	3,37	3,41	3,38	3,37	3,40	3,34	3,30	3,03	3,42	3,36	3,37	3,35	0,6	0,04
Ni	mg kg ⁻¹	K α	10	29	32	29	27	31	27	30	27	34	30	30	32	6	2
Cu	mg kg ⁻¹	K α	10	22	23	22	20	24	22	21	23	26	24	23	18	28	2
Zn	mg kg ⁻¹	K α	10	128	130	129	126	129	127	126	125	131	132	128	138	7	2
Rb	mg kg ⁻¹	K α	10	97	91	90	91	90	91	88	90	93	93	91	87*	5	2
Sr	mg kg ⁻¹	K α	10	155	157	154	160	152	158	152	153	163	158	156	-		3
Zr	mg kg ⁻¹	K α	10	403	407	398	412	386	414	403	399	415	406	404	-		8
Pb	mg kg ⁻¹	L β	26	27	34	34	23	40	32	27	27	34	34	31	28	11	5

Anexo I. 7 – Exactidão (erro (%)) da análise química de elementos vestigiais em amostras de sedimento superficial do raso de maré e sapal dos estuários do Tejo e do Sado analisadas por AR-MS, TD-ICP e HG-FIMS no laboratório ActLabs (Canadá).

MATERIAL CERTIFICADO DE REFERÊNCIA	ÓXIDO/ ELEMENTO	Hg µg kg ⁻¹	Li mg kg ⁻¹	Cu mg kg ⁻¹	Zn mg kg ⁻¹	Ag mg kg ⁻¹	Cd mg kg ⁻¹	Au µg kg ⁻¹
	LIMITE DE DETECÇÃO	5	0,1	0,01	0,1	0,002	0,01	0,5
GXR-1	Concentração medida	4000	5	1140	770	30,9	2,54	3340
	Concentração certificada	3900	8,2	1110	760	31	3,3	3300
	<i>Erro</i>	3	39	3	1	0	23	1
GXR-2	Concentração medida	2950	48,4	78,4	514	16,9	3,63	14,3
	Concentração certificada	2900	54	76	530	17	4,1	36
	<i>Erro</i>	2	10	3	3	1	12	60
GXR-4	Concentração medida	109	9,3	6310	72,7	3,38	0,07	455
	Concentração certificada	110	11,1	6520	73	4	0,86	470
	<i>Erro</i>	1	16	3	0	16	92	3
GXR-6	Concentração medida	70	25,5	65,3	120	0,301	0,11	77
	Concentração certificada	68	32	66	118	1,3	1	95
	<i>Erro</i>	3	20	1	2	77	89	19

Anexo I. 8 – Exactidão (erro (%)) da análise química de elementos vestigiais em amostras de sedimento superficial do raso de maré e sapal dos estuários do Tejo e do Sado analisadas po FUS-MS no laboratório ActLabs (Canadá).

MATERIAL CERTIFICADO DE REFERÊNCIA	ÓXIDO/ ELEMENTO	Cr mg kg ⁻¹	Co mg kg ⁻¹	As mg kg ⁻¹	Rb mg kg ⁻¹	Zr mg kg ⁻¹	Nb mg kg ⁻¹	Mo mg kg ⁻¹	Sn mg kg ⁻¹	Cs mg kg ⁻¹	Hf mg kg ⁻¹	Ta mg kg ⁻¹	W mg kg ⁻¹
	LIMITE DE DETECÇÃO	20	1	5	1	1	0,2	2	1	0,1	0,1	0,01	0,5
GXR-2	Concentração medida	30	8	40	81	265	10,6	< 2	2	5,3	7,6	0,86	1,2
	Concentração certificada	36	8,6	25	78	269	11	2,1	1,7	5,2	8,3	0,9	1,9
	<i>Erro</i>	17	7	60	4	2	4	-	18	2	8	4	37
LKSD-3	Concentração medida	70	29	26	76	186	8,4	< 2	2	2,4	5,2	0,63	< 0,5
	Concentração certificada	87	30	27	78	178	8	2	3	2,3	4,8	0,7	2
	<i>Erro</i>	20	3	4	3	5	5	-	33	4	8	10	-
MAG-1 (Depleted)	Concentração medida	90	21	16	150	121	12,4	< 2	3	8,6	3,7	1,14	1,7
	Concentração certificada	97	20,4	9,2	149	126	12	1,6	3,6	8,6	3,7	1,1	1,4
	<i>Erro</i>	7	3	74	1	4	3	-	17	0	0	4	21

Anexo I. 9 – Exactidão da análise química de elementos de terras raras em amostras superficiais do raso de maré e sapal dos estuários do Tejo e do Sado analisadas por FUS-MS no ActLabs (Canadá).

MATERIAL CERTIFICADO DE REFERÊNCIA	ÓXIDO/ ELEMENTO	La mg kg ⁻¹	Ce mg kg ⁻¹	Pr mg kg ⁻¹	Nd mg kg ⁻¹	Sm mg kg ⁻¹	Eu mg kg ⁻¹	Gd mg kg ⁻¹	Tb mg kg ⁻¹	Dy mg kg ⁻¹	Ho mg kg ⁻¹	Er mg kg ⁻¹	Tm mg kg ⁻¹	Yb mg kg ⁻¹	Lu mg kg ⁻¹
	LIMITE DE DETECÇÃO	0,05	0,05	0,01	0,05	0,01	0,005	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,005	0,01	0,002
GXR-2	Concentração medida	27,8	56,8	-	19,7	3,79	0,749	3,22	0,5	3,09	-	-	0,305	1,9	0,283
	Concentração certificada	25,6	51,4	-	19	3,5	0,81	3,3	0,48	3,3	-	-	0,3	2,04	0,27
	<i>Erro</i>	9	11	-	4	8	8	2	4	6	-	-	1,7	7	4,8
LKSD-3	Concentração medida	50,6	95,8	-	41,3	7,86	1,44	-	0,85	5,05	-	-	-	2,85	0,418
	Concentração certificada	52	90	-	44	8	1,5	-	1	4,9	-	-	-	2,7	0,4
	<i>Erro</i>	3	6	-	6	2	4	-	-15	3	-	-	-	6	4,5
MAG-1 (Depleted)	Concentração medida	44	90,2	10,8	35,1	7,1	1,44	5,94	0,87	5,16	0,99	2,94	0,431	2,63	0,378
	Concentração certificada	43	88	9,3	38	7,5	1,6	5,8	0,96	5,2	1,02	3	0,43	2,6	0,4
	<i>Erro</i>	2	33	16	8	5	10	2	9	1	3	2	0,2	1	5,5

Anexo I. 10 – Exactidão da análise química de óxidos e elementos vestigiais em amostras de sedimento superficial do raso de maré e sapal dos estuários do Tejo e do Sado analisadas por FUS-ICP no ActLabs (Canadá).

MATERIAL CERTIFICADO DE REFERÊNCIA	ÓXIDO/ ELEMENTO	SiO ₂ %	Al ₂ O ₃ %	CaO %	Na ₂ O %	K ₂ O %	TiO ₂ %	Sc mg kg ⁻¹	Be mg kg ⁻¹	V mg kg ⁻¹	Sr mg kg ⁻¹	Ba mg kg ⁻¹
	LIMITE DE DETECÇÃO	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,001	1	1	5	2	3
DNC-1	Concentração medida	46,97	18,34	11,34	1,89	0,2	0,48	31	< 1	159	142	107
	Concentração certificada	47	18,3	11,3	1,87	0,234	0,48	31	1	148	145	114
	<i>Erro</i>	0,1	0,2	0,4	1,1	14,5	0,0	0	-	7	2	6
W-2a	Concentração medida	52,65	15,39	10,98	2,27	0,63	1,08	36	1	284	196	177
	Concentração certificada	52,4	15,4	10,9	2,14	0,626	1,06	36	1,3	262	190	182
	<i>Erro</i>	0,5	0,1	0,7	6,1	0,6	1,9	0	23	8	3	3
BIR-1a	Concentração medida	48,38	15,75	13,53	1,81	< 0,01	0,98	44	1	350	110	7
	Concentração certificada	47,8	15,4	13,2	1,75	0,03	0,96	44	0,58	313	108	7
	<i>Erro</i>	1,2	2,3	2,5	3,4	-	2,1	0	-	12	2	0

Anexo I. 11 – Exactidão (erro (%)) e precisão (s) da análise química de elementos vestigiais em amostras de *Scrobicularia plana* e *Spartina maritima* de ambientes intermareais dos estuários do Tejo e do Sado analisadas por HR-ICP-MS no ActLabs (Canadá) (\bar{x} –valor médio,).

ELEMENTO		LIMITE DE DETECÇÃO	MEDIÇÕES			\bar{x}	VALOR CERTIFICADO	ERRO (%)	s
			1	2	3				
Ba	mg kg ⁻¹	1	6	6	6	6	6	0	0
Ca	mg kg ⁻¹	2	3030	3050	3060	3047	2500	22	13
Cd	µg kg ⁻¹	0,1	253	252	253	253	233	8	1
Cu	µg kg ⁻¹	20	2800	2830	2810	2813	2800	1	13
Fe	mg kg ⁻¹	0,5	45,5	45,6	44,7	45	46	2	0
Hg	µg kg ⁻¹	5	42	41	42	42	40	4	1
K	mg kg ⁻¹	10	4070	4080	4100	4083	4170	2	13
Rb	µg kg ⁻¹	10	17400	17400	17300	17367	16500	5	47
Zn	mg kg ⁻¹	0,2	41,7	40,1	41,3	41	38	8	1

*Anexo II – Protocolo de preparação de amostras
geológicas e biológicas para análise
geoquímica isotópica*

ETAPA.IA – Ataque químico dos sedimentos para análise da assinatura isotópica de Sr ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$)

- 1) Pesa-se aproximadamente 0,2 g de sedimento num *gobelet* de *teflon*;
- 2) Adiciona-se 1 ml de HNO_3 concentrado e destilado e 3 ml de HF concentrado destilado, para destruir toda a matéria orgânica e sílica presente na amostra;
- 3) Coloca-se a solução nos ultrassons, aproximadamente 60 minutos;
- 4) Para acelerar a reacção, aquece-se a solução em placa aquecedora durante 5 dias ($\pm 80^\circ\text{C}$);
- 5) Transfere-se a solução para uma bomba, e posteriormente esta fica na estufa a 200°C , durante 5 dias;
- 6) Para remover o líquido sobrenadante, coloca-se a amostra a evaporar dentro da bomba digestora do tipo Parr em placa aquecedora até secar totalmente;
- 7) Dissolve-se a amostra, dentro da bomba digestora do tipo Parr, com 5 ml de HCl a 6 M destilado, para solubilizar os carbonatos de cálcio, e fica na estufa durante uma noite ($\pm 200^\circ\text{C}$);
- 8) Transfere-se a solução para o *gobelet* de *teflon* e evapora-se totalmente o líquido sobrenadante;
- 9) Dilui-se a amostra com 5 ml de HCL a 2,62 M;

Nota: Caso se pretenda determinar a razão isotópica $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ retira-se para um *gobelet* de *teflon* uma alíquota de $\sim 2,5$ ml para posterior processamento laboratorial, que não se encontra discriminado no presente anexo devido a não se ter acompanhado este procedimento.

- 10) Coloca-se a alíquota a evaporar em placa aquecedora até à secura e adiciona-se 1 ml de HNO_3 concentrado, para alternar de meio cloretado para meio azotado;
- 11) Coloca-se novamente a alíquota a evaporar e adiciona-se 2 ml de HNO_3 a 2 M, para preparar a recolha de Sr na coluna de troca catiónica (ver ETAPA III).

ETAPA I.B.1 – Ataque químico da *Spartina maritima* para análise da assinatura isotópica de Sr ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$)

- 1) Pesa-se aproximadamente 0,2 g de cada tecido de *Spartina maritima* - raízes, rizomas, caules e folhas num *gobelet* de *teflon*;
- 2) Efectua-se um primeiro ataque ácido com 10 ml HNO_3 a 3,5 M, à temperatura ambiente durante 2,5 h, para dissolver a componente orgânica da amostra;
- 3) Coloca-se a solução em aquecimento sob uma lâmpada a $\sim 60^\circ\text{C}$, durante uma noite;
- 4) Efectua-se um ataque ácido com 5 ml de HNO_3 concentrado destilado, durante algumas horas, à temperatura ambiente;
- 5) Repete-se o passo 3);
- 6) Adiciona-se 10 ml de HCl a 6 M, para a eventualidade da existência de alguns carbonatos de cálcio na amostra, ficando a reagir durante a noite em aquecimento a $\sim 60^\circ\text{C}$;
- 7) Evapora-se o líquido sobrenadante na sua totalidade e adiciona-se 7 ml de HCl a 2,62 M, recolhendo uma alíquota de 4 ml para a análise isotópica $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ e uma alíquota de 3 ml para outras análises que se pretendam efectuar à *posteriori*;
- 8) Coloca-se a alíquota em tubos de centrifugação de 15 ml, e lava-se o *gobelet* de *teflon* três vezes com 2 ml de água “milli-Q” que é transferida para o tubo de centrifugação;
- 9) Centrifugam-se as amostras durante 15 minutos;
- 10) Extraí-se a solução sobrenadante com recurso a uma pipeta, tendo o cuidado de não transferir o resíduo, e coloca-se num *gobelet* de *teflon* para evaporar até à secura total;
- 11) De modo a preparar a amostra para a fase de remoção do estrôncio (Sr) em colunas de troca catiónica (ETAPA III), adiciona-se 2 ml de HNO_3 concentrado e destilado, para promover a mudança de um meio cloretado para um meio azotado.

Nota #1: No decorrer da aplicação do presente protocolo laboratorial, verificou-se a necessidade de remover o ferro (Fe) nas subamostras de caules e folhas dos espécimes do perfil FAR-S (estuário do Sado) antes de se proceder à colecta de Sr. Assim sendo, evaporou-se a amostra até à secura total e iniciou-se o procedimento de passagem da amostra nas colunas aniónicas expresso na ETAPA II.

Nota #2: Relativamente às restantes amostras, ao efectuar-se a sua passagem através da coluna catiónica com resina *Sr Spec* esta ficou saturada; deste modo, recolheu-se toda a solução por meio da adição de 0,5+2,0 ml de HNO_3 a 0,05 M e de 2×1 ml de HNO_3 a 7 M, e evaporou-se totalmente de modo a retomar o processo de passagem da solução na coluna catiónica para recolha do Sr.

ETAPA I.B.2 – Ataque químico da *Scrobicularia plana* para análise da assinatura isotópica de Sr($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$)

- 1) Pesa-se aproximadamente 0,2 g de cada tecido de *Scrobicularia plana* - pé, músculo e vísceras, num *gobelet* de teflon;
- 2) Com o intuito de dissolver a componente orgânica que constitui as amostras, efectua-se um ataque ácido com 10 ml de HNO_3 a 3,5 M, à temperatura ambiente, durante a noite;
- 3) Evapora-se totalmente o ácido que se adicionou previamente;
- 4) Proceda-se ao ataque da amostra com 5 ml de HNO_3 concentrado e destilado em aquecimento a $\sim 60^\circ\text{C}$ durante uma noite, após a qual se evapora a amostra até à secura total;
- 5) Adiciona-se 1 ml de HNO_3 e 3ml de HF, para destruir possíveis silicatos presentes na amostra, durante uma noite, à temperatura de $\sim 60^\circ\text{C}$;

Nota: Para a subamostra correspondente às vísceras foi preciso repetir esta etapa.

- 6) Evapora-se totalmente a solução, e para eliminar o carbonato de cálcio que eventualmente possa estar presente na amostra adiciona-se 5 ml de HCl a 6 M, durante uma noite em aquecimento a $\sim 60^\circ\text{C}$;
- 7) Adiciona-se 7 ml de HCl a 2,62 M para alterar o meio ácido da amostra, e retira-se uma alíquota de ~ 3 ml que fica reservada para outras análises possíveis de serem efectuadas;
- 8) Após a evaporação até à secura total adiciona-se 3 ml de HCL a 8 M;
- 9) Extraí-se o ferro (Fe) da amostra com recurso a uma coluna de troca aniónica (ETAPA II), para evitar que este sature a resina *Sr Spec*;
- 10) Repetem-se as etapas 8) e 9) na solução recolhida após a primeira passagem na coluna de troca aniónica;
- 11) Evapora-se a solução e adiciona-se 1 ml HNO_3 concentrado e destilado, de modo a ocorrer a mudança de um meio cloretado para um meio azotado;
- 12) Adiciona-se 2 ml de HNO_3 a 2 M para preparar a passagem da amostra na coluna de troca catiónica (ETAPA III) com resina *Sr Spec*.

ETAPA II – Remoção do ferro (Fe) em colunas de troca aniónica

- 1)** Adiciona-se 3 ml de HCl a 8 M à amostra;
- 2)** Coloca-se ~2 ml de resina AG1X8 (200-400 *mesh*) na coluna de troca aniónica;
- 3)** Enche-se o reservatório da coluna de troca aniónica com HCl a 8 M;
- 4)** Deposita-se a amostra na coluna de troca aniónica para se iniciar a remoção do Fe;
- 5)** Efectua-se a eluição da amostra com 3 ml + 2 ml de HCl a 8 M; e colecta-se a amostra, para posteriormente se remover o Sr nas colunas de troca catiónica (ETAPA III); e
- 6)** Procede-se à limpeza da resina enchendo três vezes o reservatório da coluna de troca aniónica com H₂O, e seguidamente três vezes com HCl a 6 M e novamente três vezes com H₂O.

ETAPA III – Colecta de estrôncio (Sr) com recurso a colunas de troca catiónica

- 1)** Coloca-se 80 mg de resina Sr Resin (100-150 μm) nas colunas de troca catiónica;
- 2)** Efectua-se a limpeza da coluna adicionando-se 10 vezes 2 ml de HCl a 6 M; e
- 3)** Inicia-se a colecta de Sr:
 - a)** Conversão com 2,2 ml de HNO₃ a 0,05 M (5×0,5 ml + 1×0,2 ml), para mudar o meio ácido;
 - b)** Condicionamento com 0,3 ml HNO₃ a 2 M (0,1 ml + 0,2 ml), de modo a que a resina apresente a mesma molalidade que a amostra;
 - c)** Deposição da amostra com 1 ml de HNO₃ a 2 M (2×0,5 ml);
 - d)** Enxaguamento com 0,4 ml de HNO₃ a 2 M;
 - e)** Eluição do Ba adicionando-se 8 vezes 0,2 ml de HNO₃, desprezando-se toda a solução recolhida até ao momento; e
 - f)** Eluição do Sr adicionando-se 6 vezes 0,5 ml de HNO₃ a 0,05 M, recolhe-se a solução que vai a evaporar para posterior análise num espectrómetro de massa.

Anexo III – Dados referentes ao Capítulo IV

Anexo III. 1 – Parâmetros sedimentológicos e geoquímicos dos sedimentos que constituem a coluna sedimentar ALC-S, representativa da sedimentação no Sapal de Alcácer do Sado.

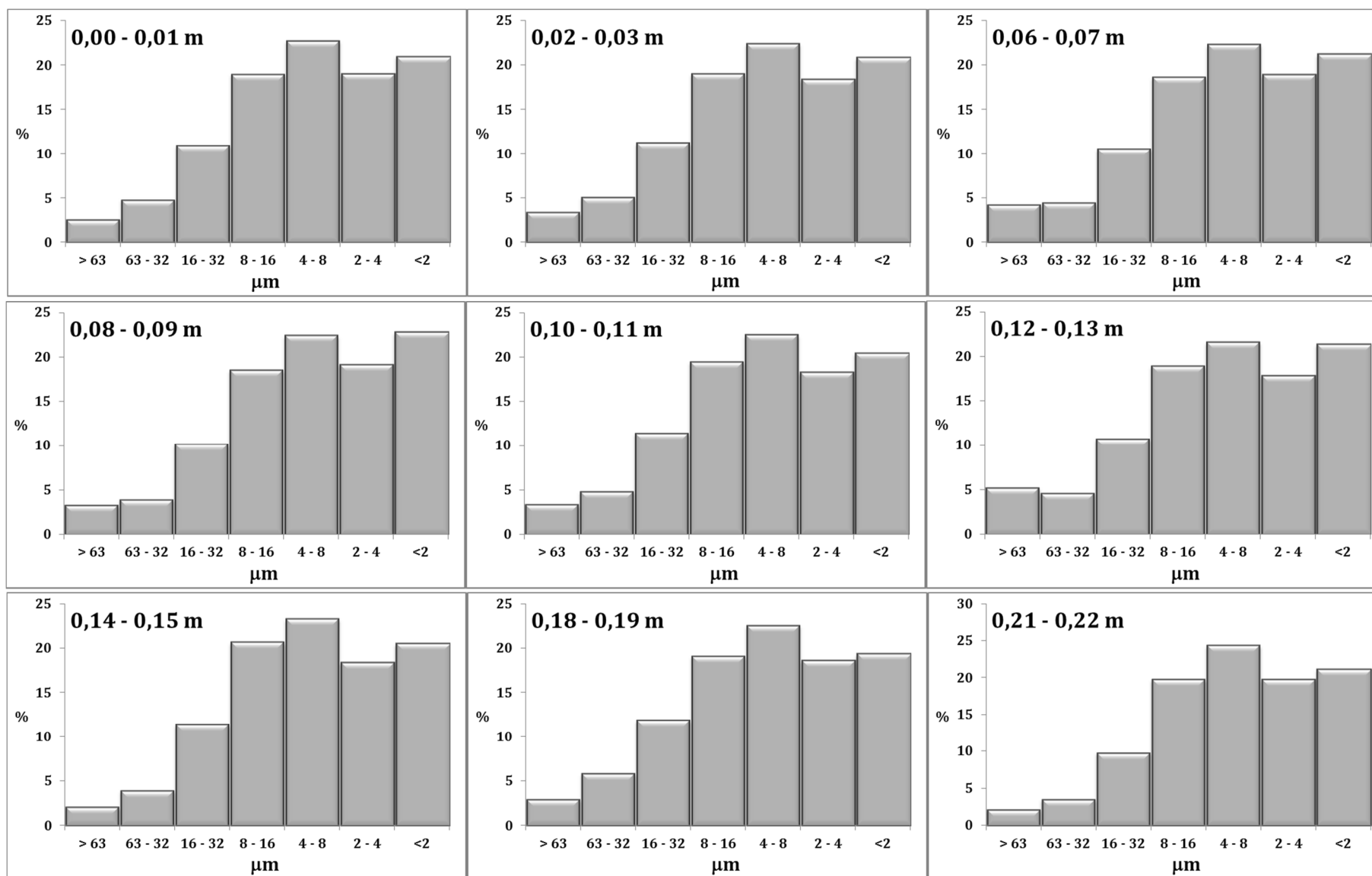
REF. AMOSTRA	PROF. MÉDIA (m)	COTA MÉDIA (cm – n.m.m)	ω (%)	TEXTURA		M.O. (%)	pH	Al (%)	Si (%)	S (%)	Cl (%)	K (%)	Ca (%)	Ti (%)	Cr (mg/kg)	Mn (%)	Fe (%)	Ni (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Zn (mg/kg)	Br (mg/kg)	Rb (mg/k g)	Sr (mg/kg)	Zr (mg/kg)	Pb (mg/k g)
				F. FINA (%)	SILTE:ARGILA																				
0 - 1	0,5	143,5	130	97,4	3,6	9,5	7,8	9,0	26,9	0,3	0,7	1,8	0,4	0,5	119	0,16	6,0	47	95	482	60	145	105	148	47
2 - 3	2,5	141,5	118	96,7	3,7	9,7	7,6	8,9	26,6	0,3	0,7	1,8	0,4	0,5	140	0,17	5,9	49	93	484	59	145	101	142	66
6 - 7	6,5	137,5	101	95,8	3,5	9,7	7,4	9,0	26,9	0,3	0,6	1,8	0,3	0,5	132	0,16	6,1	48	95	496	54	147	98	139	49
8 - 9	8,5	135,5	100	96,8	3,3	9,5	7,3	8,9	26,1	0,3	0,6	1,8	0,3	0,5	126	0,17	6,2	51	100	533	56	147	97	139	66
10 - 11	10,5	133,5	103	96,7	3,7	9,7	7,3	8,9	27,0	0,3	0,6	1,8	0,3	0,5	147	0,17	6,1	50	95	476	55	150	97	138	53
12 - 13	12,5	131,5	103	94,9	3,4	9,9	7,3	8,7	26,5	0,3	0,7	1,8	0,3	0,5	133	0,14	6,0	44	98	455	56	149	94	142	50
14 - 15	14,5	129,5	97	97,9	3,8	7,7	7,2	9,0	27,0	0,3	0,6	1,8	0,3	0,5	120	0,18	6,2	50	94	443	56	153	93	139	52
18 - 19	18,5	125,5	97	97,1	4,0	7,5	7,2	9,0	26,9	0,3	0,7	1,7	0,3	0,5	140	0,25	6,3	52	91	462	55	142	96	149	58
21 - 22	21,5	122,5	106	97,9	3,6	7,5	7,3	9,1	26,9	0,3	0,8	1,8	0,3	0,5	146	0,22	6,3	47	92	488	63	148	94	131	68
24 - 25	24,5	119,5	102	97,2	3,7	7,9	7,3	9,0	26,7	0,3	0,7	1,7	0,3	0,5	129	0,12	5,9	48	93	481	61	147	91	139	48
27 - 28	27,5	116,5	101	94,7	3,4	8,0	7,1	8,9	26,5	0,3	0,7	1,7	0,3	0,5	135	0,19	6,1	47	91	493	60	145	92	133	67
30 - 31	30,5	113,5	97	97,2	3,8	8,1	7,2	8,8	26,6	0,3	0,7	1,7	0,3	0,5	132	0,18	6,1	49	96	525	57	141	94	137	56
33 - 34	33,5	110,5	95	94,7	3,7	8,8	7,2	8,9	26,3	0,2	0,7	1,7	0,3	0,5	133	0,20	6,1	47	95	487	58	146	96	136	59
40 - 41	40,5	103,5	102	97,8	3,7	7,5	7,1	9,2	27,2	0,3	0,7	1,7	0,3	0,5	139	0,20	6,0	48	97	494	64	141	91	135	52
42 - 43	42,5	101,5	103	96,4	3,6	8,7	7,2	9,0	26,5	0,2	0,7	1,8	0,3	0,5	143	0,17	6,3	48	97	488	63	145	92	137	71
45 - 46	45,5	98,5	101	98,4	4,1	9,0	7,2	9,1	27,1	0,2	0,7	1,7	0,3	0,5	153	0,14	6,1	47	101	548	69	145	93	141	54
49 - 50	49,5	94,5	97	96,3	4,0	8,3	7,3	8,9	26,9	0,2	0,7	1,7	0,3	0,5	120	0,10	5,4	51	97	471	62	151	97	158	46
53 - 54	53,5	90,5	103	95,5	3,7	9,1	7,1	9,2	27,3	0,2	0,7	1,7	0,3	0,5	137	0,12	5,8	54	99	521	65	149	94	129	69
57 - 58	57,5	86,5	100	96,4	4,0	7,9	7,1	9,1	26,6	0,2	0,8	1,8	0,3	0,5	142	0,16	6,3	48	98	481	79	157	95	137	70
62 - 63	62,5	81,5	102	96,9	3,8	9,9	7,1	9,1	26,7	0,2	0,7	1,7	0,3	0,5	137	0,12	6,3	51	95	516	60	145	93	135	55
70 - 71	70,5	73,5	135	98,1	3,8	8,5	7,0	9,1	26,8	0,3	0,7	1,7	0,3	0,5	146	0,13	6,0	47	95	484	75	144	91	133	53
73 - 74	73,5	70,5	118	97,5	3,7	8,5	6,7	9,1	27,0	0,3	0,7	1,8	0,3	0,5	123	0,09	6,2	51	96	497	62	145	91	130	48
77 - 78	77,5	66,5	111	92,0	3,5	7,1	6,7	9,2	26,7	0,3	0,8	1,8	0,3	0,5	122	0,09	6,3	53	105	531	60	154	96	137	73
79 - 80	79,5	64,5	116	95,8	3,9	8,4	6,8	9,3	27,5	0,5	0,7	1,8	0,3	0,5	132	0,07	5,6	50	102	584	60	157	90	137	50
83 - 84	83,5	60,5	116	97,7	3,5	8,0	7,1	9,3	27,6	0,5	0,7	1,8	0,3	0,5	125	0,06	5,3	55	108	612	55	153	91	140	63
87 - 88	87,5	56,5	123	97,4	3,7	7,7	7,0	9,3	27,1	0,8	0,8	1,8	0,3	0,5	127	0,08	5,8	53	108	627	57	145	91	131	49
90 - 91	90,5	53,5	129	97,3	3,6	7,5	7,0	9,0	26,8	0,9	0,8	1,7	0,3	0,5	123	0,09	5,9	53	105	589	60	137	90	132	66
92 - 93	92,5	51,5	127	98,0	3,7	8,3	7,1	9,0	26,8	0,9	0,8	1,7	0,4	0,5	129	0,09	5,8	48	106	602	58	144	94	137	51
96 - 97	96,5	47,5	115	96,6	3,8	7,2	7,1	9,2	27,3	0,6	0,8	1,8	0,3	0,5	95	0,09	5,6	41	112	654	52	147	94	142	53
98 - 99	98,5	45,5	112	93,2	4,3	8,1	6,9	9,3	27,2	0,5	0,8	1,8	0,4	0,5	127	0,17	5,5	54	114	636	55	141	95	150	47
119 - 120	119,5	24,5	139	96,0	3,8	8,8	5,8	8,6	25,8	0,6	0,9	1,7	0,3	0,5	129	0,11	5,5	58	111	695	59	150	89	137	59
144 - 145	144,5	-0,5	119	97,8	4,1	8,7	5,6	8,8	26,6	0,8	0,8	1,8	0,3	0,5	116	0,07	6,2	52	115	574	55	142	90	138	44
170 - 171	170,5	-26,5	105	98,8	4,0	9,7	6,3	9,0	26,8	0,6	0,6	1,8	0,4	0,5	123	0,13	5,9	59	119	724	47	154	94	140	55
194 - 195	194,5	-50,5	125	98,7	4,4	9,2	5,4	8,9	26,7	0,5	1,1	1,8	0,3	0,5	115	0,06	5,4	58	111	619	68	153	94	140	55
219 - 220	219,5	-75,5	124	97,7	4,0	10,2	5,5	8,6	26,5	0,8	0,6	1,8	0,4	0,5	104	0,10	5,9	49	96	681	50	143	93	146	51
244 - 245	244,5	-100,5	117	98,0	4,0	8,9	6,3	8,9	27,2	0,3	0,4	1,9	0,3	0,6	124	0,07	6,0	59	115	599	42	156	96	150	54
250 - 251	250,5	-106,5	120	99,0	5,0	9,0	6,5	8,9	26,8	0,7	0,6	1,8	0,4	0,5	116	0,10	5,7	52	96	701	46	142	89	143	59
254 - 255	254,5	-110,5	117	95,2	4,2	9,4	6,8	8,7	26,5	0,9	0,7	1,8	0,4	0,5	120	0,12	5,8	49	93	652	50	136	89	135	47
260 - 261	260,5	-116,5	124	98,7	4,5	9,2	6,1	9,0	26,8	0,7	0,6	1,8	0,4	0,5	126	0,11	6,0	48	100	699	45	141	90	138	55
264 - 265	264,5	-120,5	131	95,8	4,3	9,3	6,1	9,0	27,4	0,6	0,5	1,8	0,3	0,5	110	0,06	5,6	56	114	947	43	145	90	144	49
269 - 270	269,5	-125,5	126	96,2	5,4	8,8	5,4	8,8	26,5	1,0	0,4	1,8	0,4	0,6	106	0,08	6,0	48	228	3200	33	142	98	161	54
Mínimo			95	92,0	3,3	7,1	5,4	8,6	25,8	0,2	0,4	1,7	0,3	0,5	95	0,06	5,3	41	91	443	33	136	89	129	44
Máximo			139	99,0	5,4	10,2	7,8	9,3	27,6	1,0	1,1	1,9	0,4	0,6	153	0,25	6,3	59	228	3200	79	157	105	161	73
Média			112	97,1	3,8	8,7	7,1	9,0	26,8	0,3	0,7	1,8	0,3	0,5	127	0,12	6,0	50	98	531	58	145	94	138	54

Anexo III. 2 – Diâmetro médio das partículas que constituem as amostras de sedimento da coluna sedimentar ALC-S, representativa do Sapal de Alcácer do Sal,

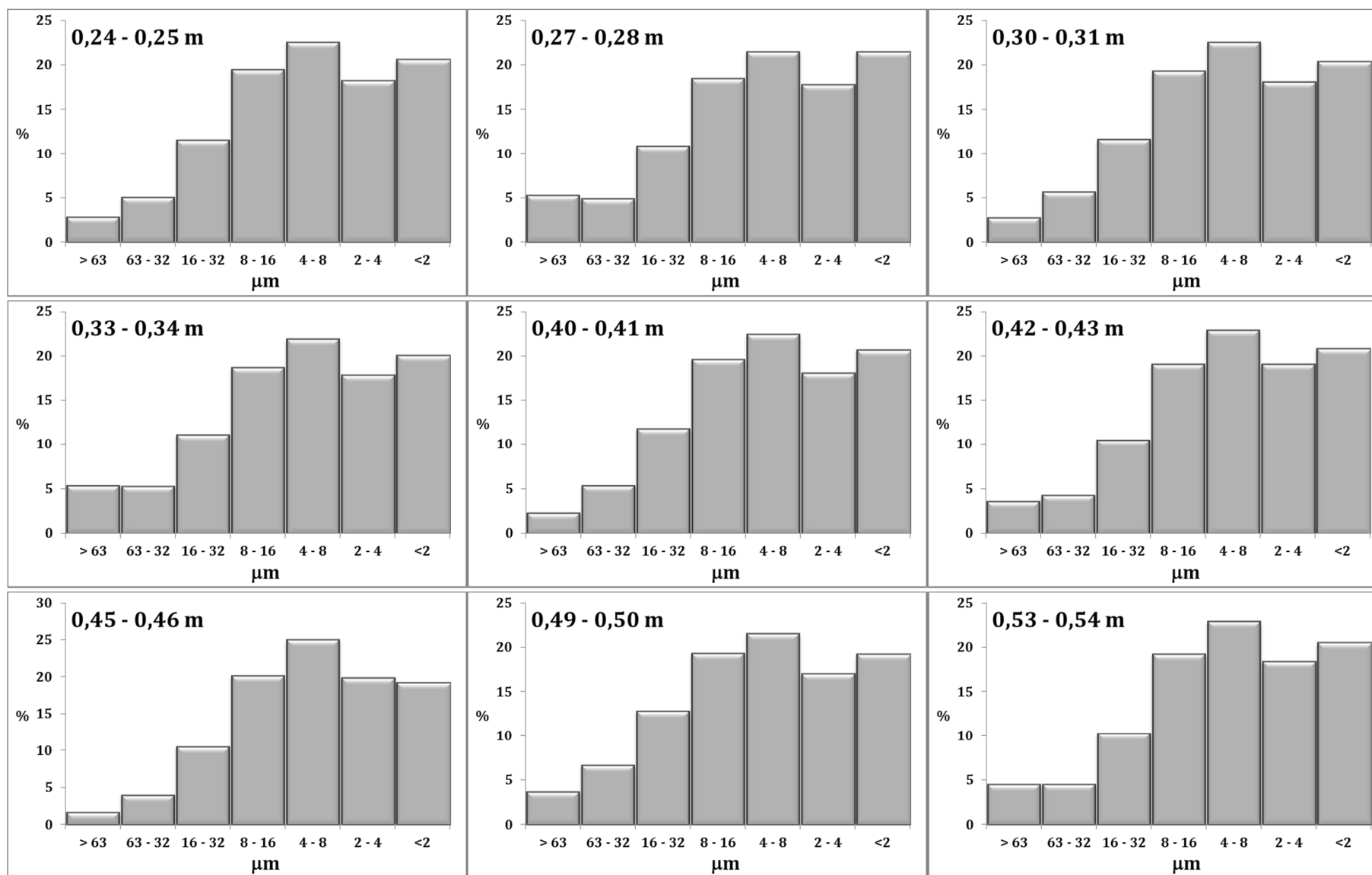
REFERÊNCIA DA AMOSTRA	PROF. MÉDIA (m)	COTA MÉDIA (cm – n,m,m)	PERCENTIL 50 (µm)	DIÂMETRO MÉDIO DE DE BROUCKERE (µm)	DIÂMETRO MÉDIO DE SAUTER (µm)
0 - 1	0,5	143,5	5,4	11,8	2,9
2 - 3	2,5	141,5	5,6	16,1	2,9
6 - 7	6,5	137,5	5,5	16,5	2,9
8 - 9	8,5	135,5	5,1	14,5	2,7
10 - 11	10,5	133,5	5,7	14,2	2,9
12 - 13	12,5	131,5	5,7	18,3	2,9
14 - 15	14,5	129,5	5,6	10,7	2,9
18 - 19	18,5	125,5	5,8	12,5	3,1
21 - 22	21,5	122,5	5,2	10,1	2,8
24 - 25	24,5	119,5	5,7	11,7	2,9
27 - 28	27,5	116,5	5,7	21,8	2,9
30 - 31	30,5	113,5	5,8	11,8	2,9
33 - 34	33,5	110,5	5,9	24,3	3,0
40 - 41	40,5	103,5	5,7	11,2	2,9
42 - 43	42,5	101,5	5,5	15,3	2,9
45 - 46	45,5	98,5	5,4	10,3	3,0
49 - 50	49,5	94,5	6,3	14,5	3,1
53 - 54	53,5	90,5	5,6	16,1	2,9
57 - 58	57,5	86,5	6,0	13,0	3,1
62 - 63	62,5	81,5	5,8	12,1	2,9
70 - 71	70,5	73,5	5,6	10,4	2,9
73 - 74	73,5	70,5	5,4	11,0	2,9
77 - 78	77,5	66,5	6,0	28,5	3,0
79 - 80	79,5	64,5	5,4	13,5	3,0
83 - 84	83,5	60,5	5,2	12,2	2,8
87 - 88	87,5	56,5	5,4	12,8	2,9
90 - 91	90,5	53,5	5,6	11,5	2,9
92 - 93	92,5	51,5	5,6	10,6	2,9
96 - 97	96,5	47,5	5,5	12,9	3,0
98 - 99	98,5	45,5	6,7	19,8	3,3
119 - 120	119,5	24,5	5,9	18,8	3,0
144 - 145	144,5	-0,5	6,0	11,3	3,0
170 - 171	170,5	-26,5	5,6	9,9	2,9
194 - 195	194,5	-50,5	5,5	9,7	3,0
219 - 220	219,5	-75,5	6,3	12,3	3,1
244 - 245	244,5	-100,5	5,6	10,4	3,0
250 - 251	250,5	-106,5	6,0	9,9	3,3
254 - 255	254,5	-110,5	6,0	16,4	3,2
260 - 261	260,5	-116,5	5,5	9,8	3,1
264 - 265	264,5	-120,5	6,5	14,0	3,2
269 - 270	269,5	-125,5	7,6	15,2	3,6
Mínimo			5,1	9,7	2,7
Máximo			7,6	28,5	3,6
Média			5,7	13,9	3,0

Anexo III. 3 – Análise granulométrica das amostras de sedimento da coluna sedimentar ALC-S, representativa do Sapal de Alcácer do Sal.

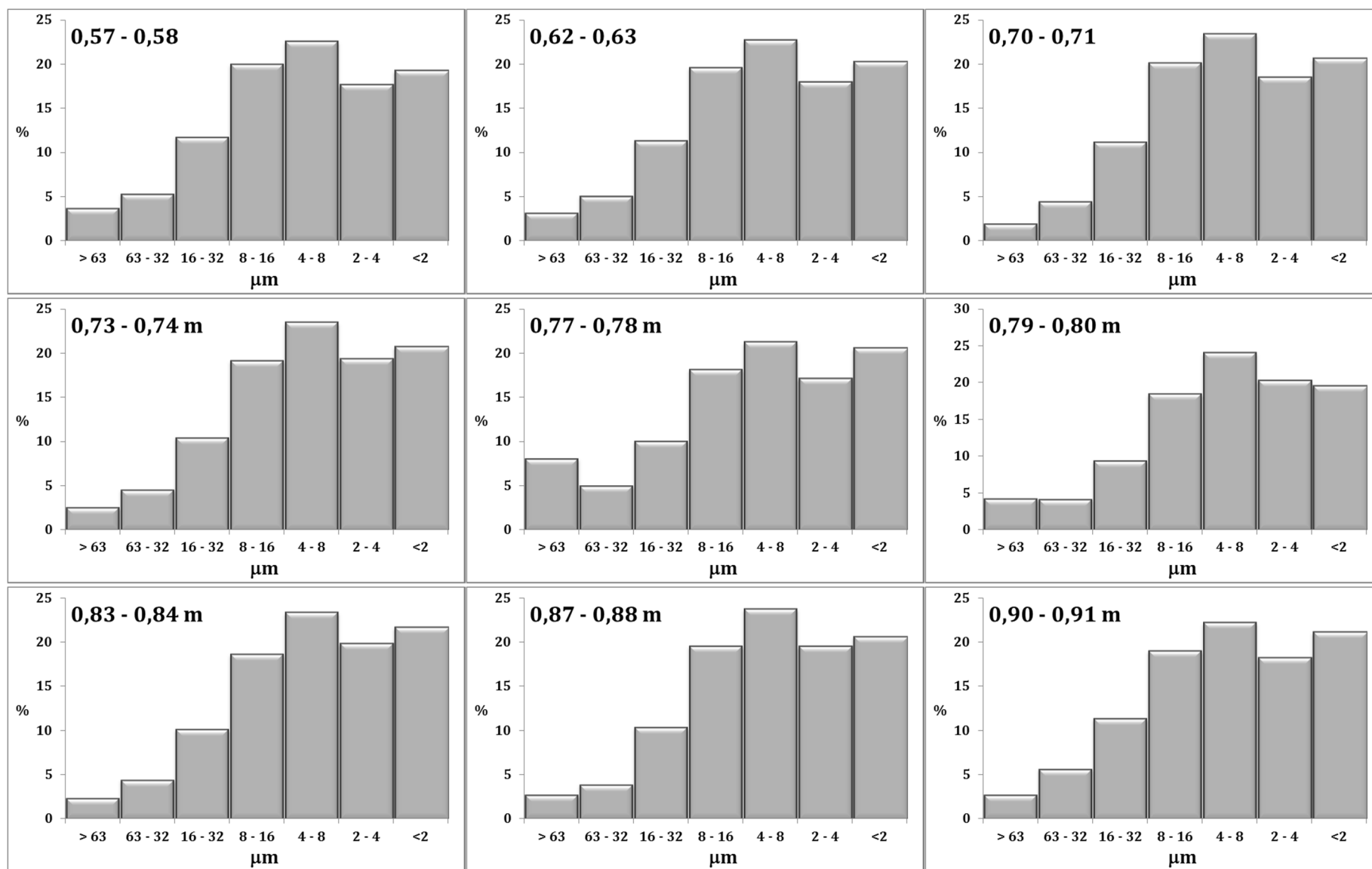
REF. AMOSTRA	PROF. MÉDIA (m)	COTA MÉDIA (cm) (n.m.m)	CLASSE GRANULOMÉTRICA (µm)							
			> 63	63 – 32	32 – 16	16 – 8	8 – 4	4 – 2	63 – 2	< 2
			Areia	Silte muito grosso	Silte grosso	Silte médio	Silte fino	Silte muito fino	Silte	argila
0 - 1	0,5	143,5	2,6	4,8	11,0	19,0	22,7	19,0	76,5	21,0
2 - 3	2,5	141,5	3,3	5,0	11,2	19,0	22,3	18,4	75,9	20,8
6 - 7	6,5	137,5	4,2	4,4	10,6	18,6	22,2	18,8	74,6	21,2
8 - 9	8,5	135,5	3,3	3,9	10,1	18,5	22,4	19,1	74,0	22,8
10 - 11	10,5	133,5	3,3	4,8	11,4	19,4	22,4	18,3	76,3	20,4
12 - 13	12,5	131,5	5,1	4,6	10,7	18,9	21,6	17,8	73,5	21,3
14 - 15	14,5	129,5	2,1	3,9	11,4	20,6	23,2	18,4	77,5	20,5
18 - 19	18,5	125,5	2,9	5,8	11,8	19,0	22,5	18,6	77,8	19,3
21 - 22	21,5	122,5	2,1	3,4	9,8	19,7	24,3	19,7	76,9	21,1
24 - 25	24,5	119,5	2,8	5,1	11,5	19,4	22,5	18,2	76,7	20,5
27 - 28	27,5	116,5	5,3	4,8	10,8	18,4	21,4	17,8	73,3	21,4
30 - 31	30,5	113,5	2,8	5,6	11,6	19,3	22,4	18,0	76,9	20,3
33 - 34	33,5	110,5	5,3	5,3	11,0	18,7	21,9	17,8	74,6	20,0
40 - 41	40,5	103,5	2,3	5,3	11,7	19,6	22,4	18,1	77,1	20,7
42 - 43	42,5	101,5	3,6	4,3	10,5	19,0	22,9	19,0	75,6	20,8
45 - 46	45,5	98,5	1,6	4,0	10,5	20,1	24,9	19,8	79,3	19,1
49 - 50	49,5	94,5	3,7	6,6	12,8	19,3	21,5	17,0	77,2	19,2
53 - 54	53,5	90,5	4,5	4,5	10,2	19,2	22,8	18,3	75,1	20,5
57 - 58	57,5	86,5	3,6	5,3	11,7	20,0	22,6	17,6	77,1	19,2
62 - 63	62,5	81,5	3,1	5,0	11,3	19,6	22,7	18,0	76,6	20,2
70 - 71	70,5	73,5	1,9	4,4	11,2	20,1	23,4	18,5	77,5	20,6
73 - 74	73,5	70,5	2,5	4,5	10,4	19,1	23,4	19,3	76,8	20,7
77 - 78	77,5	66,5	8,0	4,9	10,0	18,1	21,2	17,1	71,4	20,6
79 - 80	79,5	64,5	4,2	4,1	9,4	18,4	24,1	20,3	76,2	19,5
83 - 84	83,5	60,5	2,3	4,3	10,1	18,6	23,3	19,8	76,1	21,6
87 - 88	87,5	56,5	2,6	3,8	10,3	19,5	23,7	19,5	76,8	20,6
90 - 91	90,5	53,5	2,7	5,6	11,3	19,0	22,2	18,2	76,3	21,1
92 - 93	92,5	51,5	2,0	4,4	11,1	20,1	23,2	18,3	77,1	20,9
96 - 97	96,5	47,5	3,4	4,3	10,1	19,2	23,7	19,2	76,6	20,0
98 - 99	98,5	45,5	6,8	6,1	11,7	19,6	21,8	16,3	75,6	17,6
119 - 120	119,5	24,5	4,0	4,3	11,0	20,2	22,8	17,6	75,9	20,0
144 - 145	144,5	-0,5	2,2	4,8	12,0	20,9	23,4	17,6	78,7	19,1
170 - 171	170,5	-26,5	1,2	4,3	11,4	20,7	24,2	18,5	79,0	19,8
194 - 195	194,5	-50,5	1,3	2,9	9,9	21,5	26,5	19,5	80,4	18,4
219 - 220	219,5	-75,5	2,3	6,9	13,7	19,5	21,2	16,9	78,2	19,5
244 - 245	244,5	-100,5	2,0	3,8	10,7	20,8	24,2	18,8	78,3	19,8
250 - 251	250,5	-106,5	1,0	4,3	11,7	22,0	26,1	18,4	82,5	16,5
254 - 255	254,5	-110,5	4,8	6,2	11,4	18,5	22,5	18,2	76,7	18,4
260 - 261	260,5	-116,5	1,3	4,0	10,6	20,1	25,6	20,2	80,6	18,1
264 - 265	264,5	-120,5	4,3	6,9	12,5	19,7	21,9	16,5	77,5	18,2
269 - 270	269,5	-125,5	3,8	5,9	15,0	23,3	22,1	14,7	81,1	15,1
Mínimo			1.0	2.9	9,4	18,1	21,2	14,7	71,4	15,1
Máximo			8.0	6.9	15,0	23,3	26,5	20,3	82,5	22,8
Média			3.2	4.8	11,1	19,6	23,0	18,3	76,9	19,9



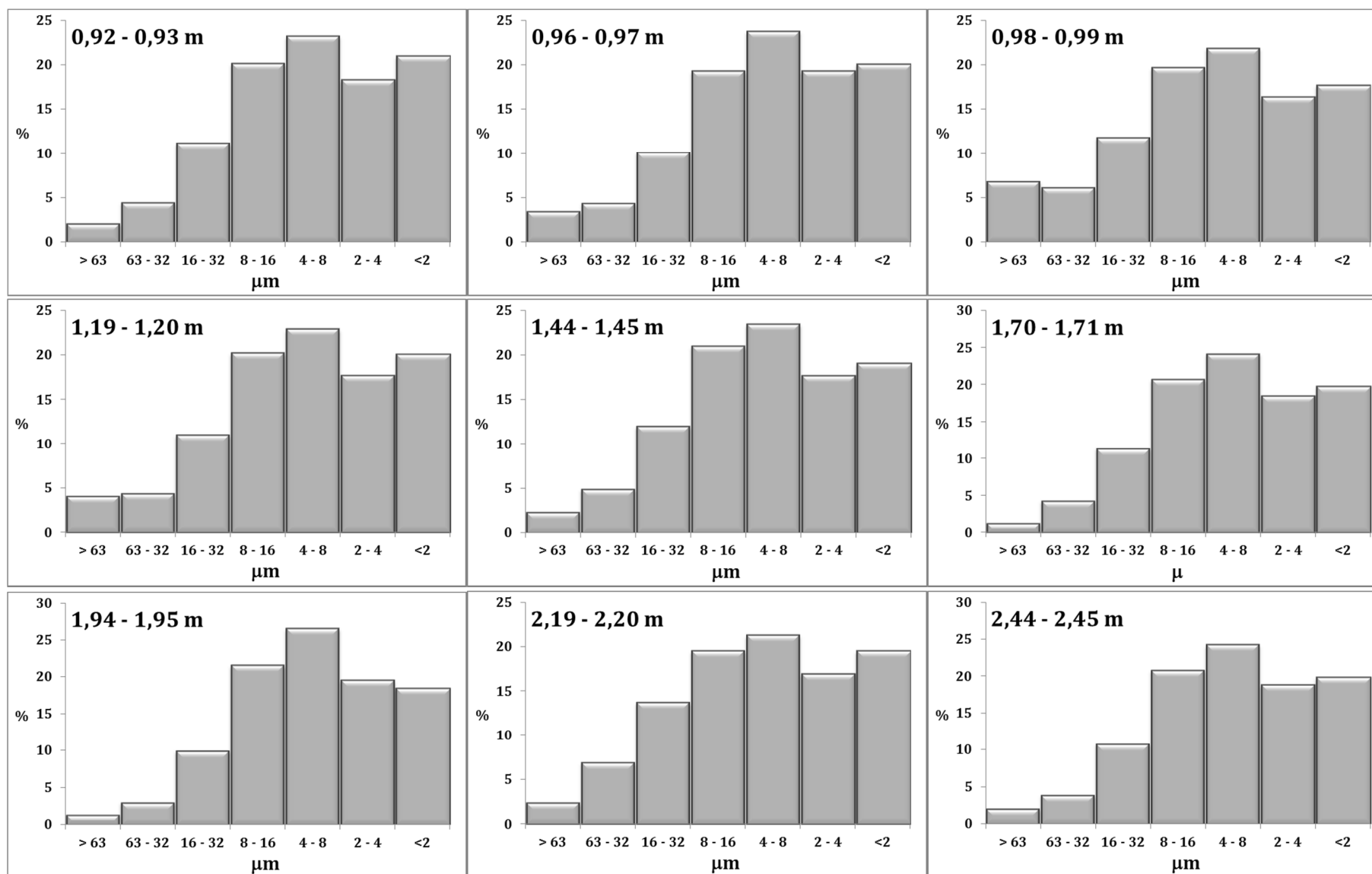
Anexo III. 4 – Histograma da distribuição granulométrica das partículas que constituem o sedimento das amostras da coluna sedimentar ALC-S, representativa do Sapal de Alcácer do Sal.



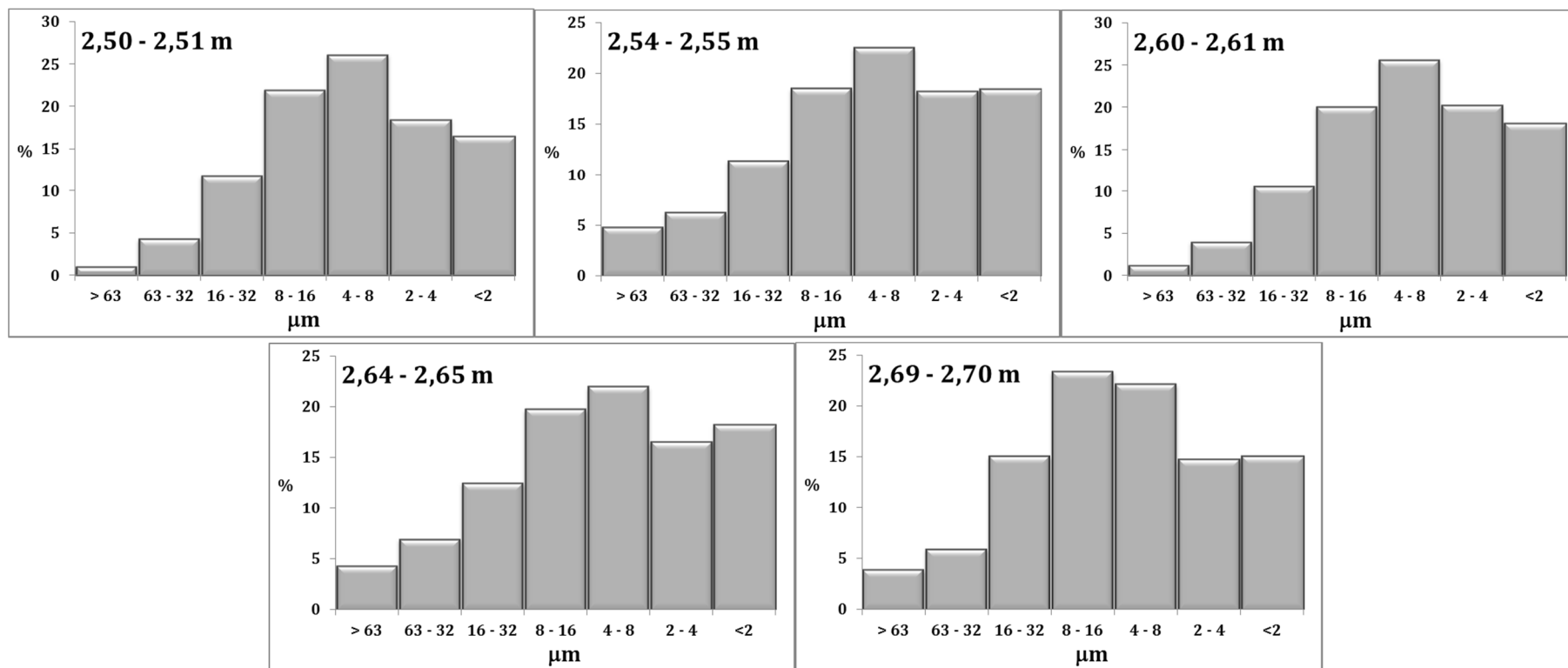
Anexo III. 4 – Histograma da distribuição granulométrica das partículas que constituem o sedimento das amostras da coluna sedimentar ALC-S, representativa do Sapal de Alcácer do Sal (continuação),



Anexo III. 4 – Histograma da distribuição granulométrica das partículas que constituem o sedimento das amostras da coluna sedimentar ALC-S, representativa do Sapal de Alcácer do Sal (continuação),



Anexo III. 4 – Histograma da distribuição granulométrica das partículas que constituem o sedimento das amostras da coluna sedimentar ALC-S, representativa do Sapal de Alcácer do Sal (continuação),



Anexo III. 4 – Histograma da distribuição granulométrica das partículas que constituem o sedimento das amostras da coluna sedimentar ALC-S, representativa do Sapal de Alcácer do Sal (continuação),

Anexo III. 5 – Coeficientes de correlação de Spearman das amostras de sedimento da coluna sedimentar ALC-S, representativa do Sapal de Alcácer do Sal.

	ω	D. méd.	Ar.	Sil.	Arg.	M.O.	pH	Al	Si	S	Cl	K	Ca	Ti	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Br	Rb	Sr	Zr	Pb
ω	1,00	0,19	-0,26	0,26	-0,14	0,17	-0,59**	-0,07	0,04	0,70**	0,13	0,26	0,41**	0,18	-0,43**	-0,63**	-0,47**	0,22	0,42**	0,59**	-0,20	-0,24	-0,37*	0,04	-0,19
D. méd.		1,00	0,18	0,44**	-0,89**	0,04	-0,55**	-0,22	-0,05	0,30	-0,07	0,14	0,34*	0,26	-0,41**	-0,29	-0,26	0,15	0,28	0,41**	-0,36*	-0,21	-0,10	0,47**	-0,22
Ar.			1,00	-0,72**	0,06	-0,02	0,18	-0,03	-0,20	-0,21	0,12	-0,08	-0,17	-0,05	0,10	0,15	-0,01	-0,08	-0,08	-0,16	0,01	0,11	0,23	-0,06	0,04
Sil.				1,00	-0,64**	0,05	-0,47**	-0,15	0,14	0,32*	-0,26	0,10	0,29	0,31	-0,31*	-0,29	-0,08	0,13	0,22	0,33*	-0,22	-0,22	-0,21	0,32*	-0,23
Arg.					1,00	-0,13	0,58**	0,18	-0,04	-0,26	0,13	-0,13	-0,32*	-0,25	0,349*	0,29	0,25	-0,27	-0,33*	-0,45**	0,32*	0,16	0,15	-0,41**	0,24
M.O.						1,00	-0,03	-0,48**	-0,28	-0,01	-0,50**	0,25	0,37*	0,06	-0,05	-0,04	-0,08	0,05	-0,02	0,15	-0,30	0,01	0,15	0,27	-0,16
pH							1,00	0,09	0,03	-0,62**	-0,02	-0,23	-0,23	-0,31*	0,53**	0,65**	0,31*	-0,49**	-0,61**	-0,77**	0,32*	0,14	0,49**	-0,01	0,06
Al								1,00	0,70**	-0,20	0,28	-0,03	-0,23	-0,23	0,25	-0,06	-0,01	0,03	0,11	-0,04	0,36*	0,17	-0,08	-0,29	0,06
Si									1,00	-0,02	-0,06	0,13	-0,17	-0,01	-0,01	-0,24	-0,30	0,23	0,20	0,06	-0,01	0,17	-0,06	0,09	-0,27
S										1,00	0,04	0,29	0,51**	0,15	-0,62**	-0,54**	-0,49**	0,25	0,45**	0,74**	-0,59**	-0,38*	-0,41**	0,13	-0,29
Cl											1,00	-0,27	-0,23	-0,40*	0,13	-0,07	-0,11	0,00	0,12	-0,07	0,54**	0,02	-0,14	-0,38*	0,10
K												1,00	0,26	0,30	-0,40**	-0,30	-0,01	0,18	0,30	0,27	-0,48**	0,27	0,14	0,35*	-0,13
Ca													1,00	0,14	-0,34*	-0,04	-0,29	-0,04	0,07	0,43**	-0,45**	-0,42**	0,08	0,36*	-0,18
Ti														1,00	-0,22	-0,28	0,02	0,11	0,36*	0,25	-0,37*	0,05	0,28	0,36*	0,00
Cr															1,00	0,62**	0,43**	-0,33*	-0,45**	-0,56**	0,52**	0,07	0,12	-0,42**	0,37**
Mn																1,00	0,53**	-0,46**	-0,67**	-0,61**	0,24	-0,15	0,35*	-0,14	0,26
Fe																	1,00	-0,34*	-0,42**	-0,51**	0,20	-0,02	0,26	-0,28	0,31*
Ni																		1,00	0,49**	0,41**	-0,24	0,20	-0,16	0,11	0,05
Cu																			1,00	0,68**	-0,29	0,15	-0,10	0,26	-0,08
Zn																				1,00	-0,53**	-0,23	-0,38*	0,14	-0,04
Br																					1,00	0,20	-0,01	-0,51**	0,24
Rb																						1,00	0,29	0,07	0,21
Sr																							1,00	0,41**	0,11
Zr																								1,00	-0,28
Pb																									1,00

Anexo III. 6 – Parâmetros sedimentológicos dos sedimentos que constituem a coluna sedimentar FAR4A, representativa do Sapal do Faralhão.

Amostra	Prof. média (cm)	Cota(n.m.m.) (cm)	F. Fina (< 63µm) %	M.O. %	ω %	pH
0 - 1	0,5	152.5	96.9	19.9	144.1	6.5
1 - 2	1,5	151.5	-	-	119.9	6.3
2 - 3	2,5	150.5	97.7	18.8	107.6	5.9
3 - 4	3,5	149.5	-	-	129.4	5.7
4 - 5	4,5	148.5	97.0	19.8	122.0	5.6
5 - 6	5,5	147.5	-	-	100.3	5.6
6 - 7	6,5	146.5	98.7	14.5	85.1	5.6
7 - 8	7,5	145.5	-	-	75.0	5.6
8 - 9	8,5	144.5	97.7	17.7	97.0	5.5
9 - 10	9,5	143.5	-	-	92.2	5.5
10 - 11	10,5	142.5	99.2	15.5	83.0	5.6
11 - 12	11,5	141.5	-	-	84.6	5.6
12 - 13	12,5	140.5	99.0	17.4	97.9	5.6
13 - 14	13,5	139.5	-	-	116.3	5.6
14 - 15	14,5	138.5	99.4	19.7	138.2	5.5
15 - 16	15,5	137.5	-	-	146.5	5.6
16 - 17	16,5	136.5	98.7	21.5	142.2	5.6
17 - 18	17,5	135.5	-	-	108.6	5.7
18 - 19	18,5	134.5	99.4	15.3	95.4	5.7
19 - 20	19,5	133.5	-	-	87.7	5.8
20 - 21	20,5	132.5	99.5	13.8	84.6	5.8
21 - 22	21,5	131.5	-	-	100.1	5.7
22 - 23	22,5	130.5	99.9	14.6	95.5	5.7
23 - 24	23,5	129.5	-	-	90.3	5.7
24 - 25	24,5	128.5	99.4	14.8	89.6	5.7
25 - 26	25,5	127.5	-	-	84.3	5.7
26 - 27	26,5	126.5	99.8	13.5	85.4	5.8
27 - 28	27,5	125.5	-	-	81.8	5.7
28 - 29	28,5	124.5	99.7	12.7	79.3	5.7
29 - 30	29,5	123.5	-	-	79.2	5.7
30 - 31	30,5	122.5	100.0	12.5	75.1	5.7
31 - 32	31,5	121.5	-	-	75.8	5.8
32 - 33	32,5	120.5	99.8	13.2	76.2	5.8
33 - 34	33,5	119.5	-	-	75.2	5.9
34 - 35	34,5	118.5	100.0	12.6	75.4	5.8
35 - 36	35,5	117.5	-	-	74.9	5.9
36 - 37	36,5	116.5	99.9	12.5	77.1	5.8
37 - 38	37,5	115.5	-	-	76.5	5.8
38 - 39	38,5	114.5	99.7	14.6	82.4	5.8
40 - 41	40,5	112.5	99.5	15.2	100.1	5.5
41 - 42	41,5	111.5	-	-	85.2	5.5
42 - 43	42,5	110.5	99.8	14.6	79.4	5.5
43 - 44	43,5	109.5	-	-	75.7	5.5
44 - 45	44,5	108.5	99.2	14.0	85.1	5.6
45 - 46	45,5	107.5	-	-	81.5	5.5
46 - 47	46,5	106.5	99.8	13.7	79.1	5.6
47 - 48	47,5	105.5	-	-	75.5	5.6
48 - 49	48,5	104.5	99.8	13.3	86.6	5.6
49 - 50	49,5	103.5	-	-	76.7	5.6
50 - 51	50,5	102.5	99.3	13.8	80.0	5.6
51 - 52	51,5	101.5	-	-	78.9	5.6
52 - 53	52,5	100.5	98.8	13.4	77.5	5.6
53 - 54	53,5	99.5	-	-	80.0	5.6
54 - 55	54,5	98.5	99.7	13.2	80.5	5.6
55 - 56	55,5	97.5	-	-	76.9	5.7
56 - 57	56,5	96.5	99.4	13.1	75.2	5.7
57 - 58	57,5	95.5	-	-	80.6	5.7
58 - 59	58,5	94.5	99.8	14.1	80.2	5.7
59 - 60	59,5	93.5	-	-	82.1	5.7
60 - 61	60,5	92.5	99.7	12.9	74.4	5.7
61 - 62	61,5	91.5	-	-	72.7	5.7
62 - 63	62,5	90.5	99.8	12.7	77.0	5.8
63 - 64	63,5	89.5	-	-	73.5	5.8
64 - 65	64,5	88.5	99.7	10.5	75.2	5.8
65 - 66	65,5	87.5	-	-	74.5	5.9
66 - 67	66,5	86.5	99.8	14.0	82.0	5.9
67 - 68	67,5	85.5	-	-	78.5	5.9
68 - 69	68,5	84.5	99.6	12.6	83.6	5.9
69 - 70	69,5	83.5	-	-	83.2	5.9
70 - 71	70,5	82.5	99.7	12.2	77.8	5.9
71 - 72	71,5	81.5	-	-	78.4	5.9
72 - 73	72,5	80.5	99.9	13.5	82.2	6.1
73 - 74	73,5	79.5	-	-	84.0	6.8
74 - 75	74,5	78.5	100.0	12.0	82.2	7.0
75 - 76	75,5	77.5	100.0	11.8	82.1	7.0
Mínimo			96.9	10.5	72,7	5.5
Máximo			100.0	21,5	146,5	7,0
Média			99.3	14,5	88,1	5.8

Anexo III. 7 - Parâmetros sedimentológicos dos sedimentos que constituem a coluna sedimentar CAR2A, representativa do Sapal da Carrasqueira.

Amostra	Prof. média (cm)	Cota (n.m.m.) (cm)	ω %	pH	Amostra	Prof. média (cm)	Cota (n.m.m.) (cm)	F. Fina (< 63µm) %	M.O. %
0 - 1	0,5	146,0	229,80	6,7	0 - 2	1,0	145,5	84,93	24,10
1 - 2	1,5	145,0	253,98	6,6					
2 - 3	2,5	144,0	232,99	6,6					
3 - 4	3,5	143,0	232,69	6,3					
4 - 5	4,5	142,0	258,78	6,3	2 - 4	3,0	143,5	86,00	22,40
5 - 6	5,5	141,0	258,51	6,2					
6 - 7	6,5	140,0	228,94	6,1					
7 - 8	7,5	139,0	197,28	6,1					
8 - 9	8,5	138,0	224,48	5,9	4 - 6	5,0	141,5	86,90	22,14
9 - 10	9,5	137,0	242,78	5,5					
10 - 11	10,5	136,0	213,80	5,2					
11 - 12	11,5	135,0	201,52	5,1					
12 - 13	12,5	134,0	211,20	4,8	6 - 8	7,0	139,5	89,50	21,28
13 - 14	13,5	133,0	264,06	4,6					
14 - 15	14,5	132,0	205,88	5,1					
15 - 16	15,5	131,0	215,92	4,9					
16 - 17	16,5	130,0	229,79	4,7	8 - 10	9,0	137,5	87,75	19,78
17 - 18	17,5	129,0	193,73	4,8					
18 - 19	18,5	128,0	175,51	4,8					
19 - 20	19,5	127,0	156,66	5,1					
20 - 21	20,5	126,0	197,08	5,0	10 - 12	11,0	135,5	87,80	19,87
21 - 22	21,5	125,0	172,95	4,7					
22 - 23	22,5	124,0	165,23	4,6					
23 - 24	23,5	123,0	181,73	4,0					
24 - 25	24,5	122,0	173,69	3,9	12 - 14	13,0	133,5	90,62	22,01
25 - 26	25,5	121,0	158,32	4,6					
26 - 27	26,5	120,0	181,01	4,8					
27 - 28	27,5	119,0	158,64	5,3					
28 - 29	28,5	118,0	154,42	5,6	14 - 16	15,0	131,5	89,17	19,57
29 - 30	29,5	117,0	145,25	5,7					
30 - 31	30,5	116,0	130,48	6,1					
31 - 32	31,5	115,0	115,47	6,7					
32 - 33	32,5	114,0	117,36	6,8	16 - 18	17,0	129,5	91,11	21,09
33 - 34	33,5	113,0	112,00	6,9					
34 - 35	34,5	112,0	106,11	7,0					
35 - 36	35,5	111,0	99,46	7,1					
36 - 37	36,5	110,0	97,72	7,2	18 - 20	19,0	127,5	91,72	17,07
37 - 38	37,5	109,0	106,17	7,1					
38 - 39	38,5	108,0	109,10	7,1					
39 - 40	39,5	107,0	108,78	7,1					
40 - 41	40,5	106,0	148,22	6,1	20 - 22	21,0	125,5	98,66	19,09
41 - 42	41,5	105,0	119,16	6,8					
42 - 43	42,5	104,0	111,07	6,9					
43 - 44	43,5	103,0	108,23	6,9					
44 - 45	44,5	102,0	108,50	6,9	22 - 24	23,0	123,5	97,55	17,19
45 - 46	45,5	101,0	107,84	7,1					
46 - 47	46,5	100,0	112,94	7,0					
47 - 48	47,5	99,0	116,41	6,9					
48 - 49	48,5	98,0	118,01	6,9	24 - 26	25,0	121,5	96,30	17,29
49 - 50	49,5	97,0	110,19	7,0					
50 - 51	50,5	96,0	110,98	7,0					
51 - 52	51,5	95,0	105,77	7,0					
52 - 53	52,5	94,0	103,85	6,9	26 - 28	27,0	119,5	96,44	17,10
53 - 54	53,5	93,0	102,91	7,0					
54 - 55	54,5	92,0	100,18	7,0					
55 - 56	55,5	91,0	96,61	7,0					
56 - 57	56,5	90,0	100,98	7,0	28 - 30	29,0	117,5	97,34	14,25
57 - 58	57,5	89,0	104,87	7,1					
58 - 59	58,5	88,0	101,37	7,1					
59 - 60	59,5	87,0	102,06	7,1					
60 - 61	60,5	86,0	108,75	7,0	30 - 32	31,0	115,5	98,76	11,88
61 - 62	61,5	85,0	106,27	7,0					
62 - 63	62,5	84,0	103,86	7,0					
63 - 64	63,5	83,0	96,89	6,9					
64 - 65	64,5	82,0	89,72	7,0	32 - 34	33,0	113,5	98,9	10,38
65 - 66	65,5	81,0	97,68	7,0					
66 - 67	66,5	80,0	98,67	7,0					
67 - 68	67,5	79,0	97,50	7,1					
68 - 69	68,5	78,0	101,63	7,0	34 - 36	35,0	111,5	99,42	9,53
69 - 70	69,5	77,0	102,19	6,8					
70 - 71	70,5	76,0	108,17	6,6					
71 - 72	71,5	75,0	104,81	6,5					
72 - 73	72,5	74,0	-	6,4	72 - 73	72,5	74	-	-
Mínimo			89,7	3,9	Mínimo			84,9	8,1
Máximo			264,1	7,2	Máximo			100,0	24,1
Média			147,6	6,3	Média			96,3	13,8

Anexo III. 8 – Parâmetros sedimentológicos dos sedimentos que constituem a coluna sedimentar MC3, representativa do Sapal da Malha da Costa.

Amostra	Prof. média (cm)	Cota (n.m.m.) (cm)	ω %	pH	Amostra	Prof. média (cm)	Cota (n.m.m.) (cm)	F. Fina (< 63µm) %	Matéria Orgânica %	
0 - 1,5	0,75	154,25	145,9	-	0 - 1,5	0,75	154,25	-	-	-
1,5 - 3	2,25	152,75	-	6,3	1,5 - 3	2,25	152,75	91,9	21,6	-
3 - 4	3,50	151,50	-	5,8	3 - 4	3,50	151,50	-	-	24,4
4 - 5	4,50	150,50	161,9		-	-	-	-	-	-
5 - 6	5,50	149,50	-	5,7	5 - 7	6,00	149,00	92,6	17,7	-
6 - 7	6,50	148,50	-	5,6						
7 - 8	7,50	147,50	-	6,1	7 - 8	7,50	147,50	-	-	18,3
8 - 9	8,50	146,50	131,6	-	-	-	-	-	-	-
9 - 10	9,50	145,50	-	5,9	9 - 11	10,00	145,00	92,8	14,5	-
10 - 11	10,50	144,50	-	6,2						
11 - 12	11,50	143,50	129,8	-	11 - 12	11,50	143,50	-	-	-
12 - 13	12,50	142,50	-	6,4	12 - 14	13,00	142,00	96,0	14,8	-
13 - 14	13,50	141,50	-	6,3						
14 - 15	14,50	140,50	-	6,3	14 - 15	14,50	140,50	-	-	17,8
15 - 16	15,50	139,50	134,2	-	-	-	-	-	-	-
16 - 17	16,50	138,50	-	5,9	16 - 18	17,00	138,00	92,9	16,9	-
17 - 18	17,50	137,50	-	5,8						
18 - 19,5	18,75	136,25	163,0	-	-	-	-	-	-	-
19,5 - 21	20,25	134,75	-	5,9	19,5 - 21	20,25	134,75	98,4	16,6	-
21 - 22	21,50	133,50	-	6,0	21 - 22	21,50	133,50	-	14,7	-
22 - 23	22,50	132,50	107,4	-	-	-	-	-	-	-
23 - 24	23,50	131,50	-	6,6	23 - 25	24,00	131,00	99,7	12,4	-
24 - 25	24,50	130,50	-	6,4						
25 - 26,5	25,75	129,25	95,0	-	-	-	-	-	-	-
28 - 29	28,50	126,50	-	6,4	28 - 29	28,50	126,50	99,7	10,0	-
29 - 30	29,50	125,50	-	6,6	29 - 30	29,50	125,50	-	-	12,8
30 - 31	30,50	124,50	-	6,7	30 - 31	30,50	124,50	-	-	12,6
31 - 32	31,50	123,50	90,8	-	-	-	-	-	-	-
32 - 33	32,50	122,50	-	6,9	32 - 33	32,50	122,50	-	11,8	-
33 - 34	33,50	121,50	-	6,9	33 - 34	33,50	121,50	100,0	8,6	-
34 - 35	34,50	120,50	-	6,8	34 - 35	34,50	120,50	97,3	-	11,7
35 - 36	35,50	119,50	63,4	-	-	-	-	-	-	-
36 - 37	36,50	118,50	-	6,9	36 - 37	36,50	118,50	100,0	9,7	-
37 - 38	37,50	117,50	-	6,8	37 - 38	37,50	117,50	-	-	12,0
38 - 40	39,00	116,00	-	6,8	38 - 40	39,00	116,00	-	-	12,1
40 - 41	40,50	114,50	65,3	-	-	-	-	-	-	-
41 - 42	41,50	113,50	67,0	7,0	41 - 42	41,50	113,50	100,0	9,8	-
42 - 43	42,50	112,50	-	6,9	42 - 43	42,50	112,50	99,9	-	12,1
45 - 49	47,00	108,00	-	6,9	45 - 49	47,00	108,00	99,8	-	12,7
49 - 50	49,50	105,50	46,8	6,6	49 - 50	49,50	105,50	100,0	8,7	-
50 - 51	50,50	104,50	50,0	6,4	50 - 51	50,50	104,5	-	-	-
51 - 52	51,50	103,50	52,8	6,3	51 - 52	51,50	103,50	100,0	10,5	-
52 - 53	52,50	102,50	53,0	6,3	52 - 53	52,50	102,50	-	-	12,7
53 - 54	53,50	101,50	49,7	6,2	53 - 54	53,50	101,50	99,8	-	11,9
54 - 55	54,50	100,50	48,4	6,6	54 - 55	54,50	100,50	100,0	8,8	-
55 - 56	55,50	99,50	49,9	6,7	55 - 56	55,50	99,50	99,8	-	11,6
56 - 57	56,50	98,50	50,9	6,8	56 - 57	56,50	98,50	99,7	-	12,0
57 - 58	57,50	97,50	52,1	6,9	57 - 58	57,50	97,50	100,0	10,4	-
58 - 59	58,50	96,50	50,0	6,9	58 - 59	58,50	96,50	99,7	-	12,6
59 - 60	59,50	95,50	47,4	6,9	59 - 60	59,50	95,5	-	-	-
60 - 61	60,50	94,50	48,1	7,0	60 - 61	60,50	94,50	100,0	8,5	-
61 - 62	61,50	93,50	49,6	7,0	61 - 62	61,50	93,50	-	-	12,3
62 - 63	62,50	92,50	50,9	7,0	62 - 63	62,50	92,50	99,8	-	12,5
63 - 64	63,50	91,50	52,7	6,9	63 - 64	63,50	91,50	100,0	11,6	-
64 - 65	64,50	90,50	53,4	6,8	64 - 65	64,50	90,50	99,9	-	13,2
65 - 66	65,50	89,50	54,4	6,7	65 - 66	65,50	89,50	99,4	-	13,1
66 - 67	66,50	88,50	55,4	6,5	66 - 67	66,50	88,50	100,0	-	13,5
67 - 68	67,50	87,50	56,4	5,9	67 - 68	67,50	87,50	100,0	9,4	-
68 - 69	68,50	86,50	56,7	6,1	68 - 69	68,50	86,50	99,8	-	13,4
69 - 70	69,50	85,50	55,8	6,2	69 - 70	69,50	85,5	-	-	-
70 - 71	70,50	84,50	56,5	6,2	70 - 71	70,50	84,50	100,0	11,3	-
71 - 72	71,50	83,50	56,3	6,6	71 - 72	71,50	83,50	-	-	12,6
72 - 73	72,50	82,50	56,4	6,8	72 - 73	72,50	82,50	-	-	12,9
73 - 74	73,50	81,50	54,1	7,0	73 - 74	73,50	81,50	100,0	10,7	-
74 - 75	74,50	80,50	53,8	7,2	74 - 75	74,50	80,50	99,6	-	12,5
75 - 76	75,50	79,50	53,6	7,2	75 - 76	75,50	79,50	-	-	11,7
76 - 77	76,50	78,50	-	7,3	76 - 78	77,00	78,00	100,0	8,9	-
77 - 78	77,50	77,50	52,9	7,3						
Mínimo			46,8	5,6	Mínimo			91,9	8,5	11,6
Máximo			145,9	7,3	Máximo			100,0	21,6	24,4
Máximo			64,0	6,5	Máximo			98,8	12,1	13,4

Anexo III. 9 – Parâmetros composicionais (teor em voláteis – LOI, e teores elementares) dos sedimentos que constituem a coluna sedimentar FAR4, representativa do Sapal do Faralhão.

Amostra	Prof. média (cm)	Cota (n.m.m.) (cm)	LOI %	Na %	Al %	Si %	K %	Ca %	Ti %	Mn %	Fe %	Cu mg kg⁻¹	Zn mg kg⁻¹	Pb mg kg⁻¹	Si/Al
0 - 2	1,00	152,00	22,90	1,66	9,49	20,35	0,70	0,44	1,69	0,07	5,14	136	201	73	2.14
2 - 4	3,00	150,00	21,23	1,79	9,83	20,47	0,70	0,45	1,80	0,07	5,41	126	202	73	2.08
4 - 5,5	4,75	148,25	21,43	1,67	9,90	20,67	0,74	0,43	1,90	0,06	5,09	111	185	77	2.09
7 - 8	7,50	145,50	22,48	1,66	9,49	20,74	0,69	0,41	1,93	0,05	4,87	117	196	56	2.19
10 - 11	10,50	142,50	21,46	1,70	9,59	20,84	0,69	0,36	1,78	0,09	5,35	101	204	65	2.17
13 - 14	13,50	139,50	20,08	1,62	10,25	21,09	0,74	0,42	1,74	0,06	5,15	86	177	64	2.06
15 - 16	15,50	137,50	18,48	1,23	10,09	21,93	0,82	0,40	1,97	0,02	5,55	69	129	36	2.17
17 - 18	17,50	135,50	17,51	1,29	10,12	23,10	0,81	0,24	2,00	0,02	4,46	76	168	43	2.28
19 - 20	19,50	133,50	19,47	1,29	9,74	21,76	0,73	0,66	2,09	0,02	5,32	66	185	48	2.23
22 - 23	22,50	130,50	19,81	1,29	9,57	22,09	0,68	0,27	2,08	0,02	5,09	64	158	103	2.31
25 - 26	25,50	127,50	18,96	1,31	9,85	22,42	0,69	0,49	1,86	0,05	4,67	52	175	49	2.28
28 - 29	28,50	124,50	17,67	1,29	9,87	22,44	0,74	0,47	2,03	0,15	5,26	46	184	32	2.27
33 - 34	33,50	119,50	17,44	1,24	9,95	23,36	0,58	0,50	1,78	0,07	4,51	46	103	26	2.35
37 - 38	37,50	115,50	14,10	1,40	10,51	22,84	1,00	0,31	1,76	0,13	6,26	46	138	42	2.17
41 - 42	41,50	111,50	14,50	1,18	10,65	23,69	0,82	0,28	1,94	0,09	4,94	45	77	26	2.22
46 - 48	47,00	106,00	14,23	1,28	10,79	22,71	1,08	0,29	1,74	0,09	6,09	42	146	48	2.10
51,5	51,50	101,50	14,74	1,31	10,37	23,19	0,85	0,37	2,23	0,05	5,30	41	104	13	2.24
57	57,00	96,00	14,72	1,28	10,54	23,28	1,12	0,42	1,87	0,03	5,06	43	138	55	2.21
62 - 63	62,50	90,50	15,85	1,22	10,41	23,79	0,79	0,34	2,19	0,02	3,98	40	87	171	2.29
66 - 68	67,00	86,00	15,47	1,36	10,25	23,41	1,03	0,41	1,81	0,04	4,78	43	162	65	2.28
72 - 74	73,00	80,00	14,96	1,35	10,51	23,52	1,10	0,44	1,96	0,03	4,30	40	154	58	2.24
78 - 79	78,50	74,50	14,10	1,32	10,74	23,95	0,65	0,45	2,19	0,02	4,45	51	67	104	2.23
Mínimo			14,10	1,18	9,49	20,35	0,58	0,24	1,69	0,02	3,98	40	67	13	2,06
Máximo			22,90	1,79	10,79	23,95	1,12	0,66	2,23	0,15	6,26	136	204	171	2,35
Média			17,80	1,40	10,11	22,35	0,81	0,40	1,92	0,06	5,05	68	152	60	2,21

Anexo III. 10 – Parâmetros composicionais (teor em voláteis – LOI, e teores elementares) dos sedimentos que constituem a coluna sedimentar CAR2, representativa do Sapal da Carrasqueira.

Amostra	Prof. média (cm)	Cota (n.m.m.) (cm)	LOI %	Na %	Al %	Si %	K %	Ca %	Ti %	Mn %	Fe %	Cu mg kg⁻¹	Zn mg kg⁻¹	Pb mg kg⁻¹	Si/Al
0 - 2	1,00	145,50	43,98	3,61	5,65	12,27	0,32	0,61	1,08	0,04	5,48	66	331	18	2.17
2 - 3	2,50	144,00	32,37	3,33	7,29	16,18	0,37	0,54	1,30	0,05	5,94	74	358	28	2.22
4 - 5	4,50	142,00	26,09	2,56	9,07	17,87	0,56	0,49	1,44	0,04	5,68	71	278	27	1.97
6 - 7	6,50	140,00	23,86	2,39	9,20	19,03	0,55	0,50	1,66	0,05	5,32	57	256	29	2.07
9 - 10	9,50	137,00	20,21	2,03	9,31	20,54	0,46	0,49	1,66	0,07	6,45	54	306	32	2.21
11 - 12	11,50	135,00	22,41	2,12	9,57	20,30	0,53	0,45	1,74	0,04	4,65	77	331	26	2.12
13 - 14	13,50	133,00	25,15	2,26	9,31	19,62	0,49	0,36	1,74	0,03	3,58	79	223	18	2.11
16 - 17	16,50	130,00	21,03	1,95	10,13	20,82	0,50	0,36	1,80	0,05	4,05	56	318	27	2.06
19 - 20	19,50	127,00	20,40	1,58	10,24	21,24	0,52	0,36	1,60	0,04	4,27	47	171	19	2.07
21 - 22	21,50	125,00	21,77	1,64	9,34	20,85	0,56	0,22	1,38	0,03	5,64	42	216	25	2.23
24 - 25	24,50	122,00	19,99	1,85	10,46	21,62	0,40	0,44	1,67	0,05	3,65	42	150	15	2.07
27 - 28	27,50	119,00	19,95	1,84	10,32	21,26	0,56	0,47	1,72	0,04	3,80	41	97	22	2.06
29 - 30	29,50	117,00	18,37	1,71	10,75	21,96	0,53	0,44	1,80	0,04	3,70	54	100	15	2.04
31 - 32	31,50	115,00	18,88	1,88	10,86	21,64	0,54	0,34	1,80	0,03	3,70	59	125	22	1.99
34 - 35	34,50	112,00	21,35	1,97	10,80	20,77	0,51	0,45	1,72	0,03	3,48	54	109	20	1.92
36 - 37	36,50	110,00	22,28	1,95	10,70	20,62	0,46	0,39	1,65	0,04	3,47	54	112	27	1.93
39 - 40	39,50	107,00	20,14	1,90	10,72	21,20	0,63	0,43	1,75	0,05	3,66	46	131	26	1.98
59 - 60	59,50	87,00	20,08	1,26	9,91	21,46	0,67	0,14	1,37	0,03	5,48	38	202	25	2.17
79 - 80	79,50	67,00	17,43	1,34	10,18	21,60	0,63	1,40	1,40	0,03	5,52	39	320	23	2.12
99 - 100	99,50	47,00	19,29	1,37	10,17	21,23	0,66	0,60	1,32	0,05	5,59	40	184	23	2.09
119 - 120	119,50	27,00	21,93	1,26	9,88	20,71	0,61	0,19	1,29	0,05	5,41	40	251	18	2.10
Mínimo			17,43	1,26	5,65	12,27	0,32	0,14	1,08	0,03	3,47	38	97	15	1,92
Máximo			43,98	3,61	10,86	21,96	0,67	1,40	1,80	0,07	6,45	79	358	32	2,23
Média			22,71	1,99	9,71	20,13	0,53	0,46	1,57	0,04	4,69	54	218	23	2,08

Anexo III. 11 – Parâmetros composicionais (teor em voláteis – LOI, e teores elementares) dos sedimentos que constituem a coluna sedimentar MC3, representativa do Sapal da Malha da Costa.

Amostra	Prof. média (cm)	Cota (n.m.m.) (cm)	LOI %	Na %	Al %	Si %	K %	Ca %	Ti %	Mn %	Fe %	Cu mg kg⁻¹	Zn mg kg⁻¹	Pb mg kg⁻¹	Si/Al
0 - 1,5	0,75	154,25	30,41	3,31	7,89	18,19	1,25	0,43	0,41	0,04	4,47	64	218	38	2.31
4 - 5	4,50	150,50	30,28	3,44	8,45	18,37	1,16	0,11	0,48	0,05	3,74	58	136	39	2.17
8 - 9	8,50	146,50	24,07	2,78	8,88	20,79	1,22	0,36	0,49	0,03	4,28	54	161	38	2.34
11 - 12	11,50	143,50	24,66	2,73	8,23	20,69	1,32	0,38	0,66	0,04	4,62	55	169	41	2.51
15 - 16	15,50	139,50	24,41	2,62	8,63	21,02	1,28	0,26	0,64	0,04	4,12	60	261	33	2.44
18 - 19,5	18,75	136,25	27,62	2,82	7,76	20,05	1,35	0,29	0,57	0,05	4,19	52	165	16	2.58
22 - 23	22,50	132,50	21,42	2,23	8,95	22,00	1,46	0,54	0,63	0,04	4,23	43	154	35	2.46
25 - 26,5	25,75	129,25	19,42	2,00	9,30	22,66	1,50	0,44	0,59	0,04	4,43	40	133	33	2.44
26,5 - 28	27,25	127,75	19,39	1,90	8,69	23,73	1,49	0,15	0,62	0,03	4,10	39	126	31	2.73
31 - 32	31,50	123,50	18,73	1,59	9,46	22,86	1,53	0,41	0,68	0,03	4,78	38	113	35	2.42
35 - 36	35,50	119,50	16,33	1,44	8,45	25,16	1,38	0,33	0,63	0,04	4,81	39	105	32	2.98
50 - 51	50,50	104,50	16,11	1,80	9,57	23,43	1,79	0,45	0,64	0,04	5,01	42	107	37	2.45
59 - 60	59,50	95,50	13,42	1,76	10,73	23,79	1,76	0,29	0,56	0,04	5,17	37	106	36	2.22
69 - 70	69,50	85,50	14,06	1,79	10,43	24,24	1,53	0,46	0,51	0,03	4,59	38	99	34	2.32
76 - 77	76,50	78,50	13,35	1,53	9,95	24,48	1,49	0,18	0,48	0,05	4,52	40	87	68	2.46
Mínimo			13,35	1,44	13,35	18,19	1,16	0,11	0,41	0,03	3,74	37	87	16	2,17
Máximo			30,41	3,44	30,41	25,16	1,79	0,54	0,68	0,05	5,17	64	261	68	2,98
Média			20,91	2,25	20,91	22,10	1,43	0,34	0,57	0,04	4,47	47	143	36	2,45

Anexo III. 12 – Coeficientes de correlação de Spearman das amostras de sedimento da coluna sedimentar FAR4, representativa do Sapal do Faralhão (* correlação significativa para um nível de confiança de 95%; ** correlação significativa para um nível de confiança de 99%).

[illegible]

Anexo III. 13 – Coeficientes de correlação de Spearman das amostras de sedimento da coluna sedimentar CAR2, representativa do Sapal da Carrasqueira (* correlação significativa para um nível de confiança de 95%; ** correlação significativa para um nível de confiança de 99%).

[illegible]

Anexo III. 14 – Coeficientes de correlação de Spearman das amostras de sedimento da coluna sedimentar MC3, representativa do Sapal da Malha da Costa (* correlação significativa para um nível de confiança de 95%; ** correlação significativa para um nível de confiança de 99%).






[illegible]

Anexo III.15 - Parâmetros estatísticos (PE) da população de amostras que constituem a sondagem ALC-S, representativa da sedimentação no Sapal de Alcácer do Sal.

Prof. média (cm)	Cr (mg kg ⁻¹)	Ni (mg kg ⁻¹)	Cu (mg kg ⁻¹)	Zn (mg kg ⁻¹)	Pb (mg kg ⁻¹)
0,5	119	47	95	482	47
2,5	140	49	93	484	66
6,5	132	48	95	496	49
8,5	126	51	100	533	66
10,5	147	50	95	476	53
12,5	133	44	98	455	50
14,5	120	50	94	443	52
18,5	140	52	91	462	58
21,5	146	47	92	488	68
24,5	129	48	93	481	48
27,5	135	47	91	493	67
30,5	132	49	96	525	56
33,5	133	47	95	487	59
40,5	139	48	97	494	52
42,5	143	48	97	488	71
45,5	153	47	101	548	54
49,5	120	51	97	471	46
53,5	137	54	99	521	69
57,5	142	48	98	481	70
62,5	137	51	95	516	55
70,5	146	47	95	484	53
73,5	123	51	96	497	48
77,5	122	53	105	531	73
79,5	132	50	102	584	50
83,5	125	55	108	612	63
87,5	127	53	108	627	49
90,5	123	53	105	589	66
92,5	129	48	106	602	51
96,5	95	41	112	654	53
98,5	127	54	114	636	47
119,5	129	58	111	695	59
144,5	116	52	115	574	44
170,5	123	59	119	724	55
194,5	115	58	111	619	55
219,5	104	49	96	681	51
244,5	124	59	115	599	54
250,5	116	52	96	701	59
254,5	120	49	93	652	47
260,5	126	48	100	699	55
264,5	110	56	114	947	49
269,5	106	48	228	3200	54

PE		Cr	Ni	Cu	Zn	Pb
Mín.		95	41	91	443	44
Máx.		153	59	228	3200	73
Amp.		58	18	137	2757	29
Média		128	51	104	628	56
Med.		127	50	98	531	54
Desvio Padrão		12	4	21	424	8
CV (%)		9	8	20	68	14
Assim.		-0,339	0,432	5,139	5,863	0,685
Curtose		0,263	0,320	29,987	36,168	-0,062
Percentil	25	120	48	95	486	50
	50	127	50	98	531	54
	75	137	53	108	632	61

Legenda:






-  Valor de *Background* geoquímico
-  Valor com enriquecimento
-  Valor diluído
-  Valor com enriquecimento - após 2ª aplicação do método estatístico
-  Valor diluído - após 2ª aplicação do método estatístico

Anexo III.16 – Parâmetros estatísticos (PE) da população de amostras que corresponde ao conjunto de dados CD1 relativos à sondagem ALC-S, representativa da sedimentação no Sapal de Alcácer do Sal.

Prof. média (cm)	Cr (mg kg ⁻¹)	Ni (mg kg ⁻¹)	Cu (mg kg ⁻¹)	Zn (mg kg ⁻¹)	Pb (mg kg ⁻¹)
0,5	119	47	95	482	47
2,5	140	49	93	484	66
6,5	132	48	95	496	49
8,5	126	51	100	533	66
10,5	147	50	95	476	53
12,5	133	44	98	455	50
14,5	120	50	94	443	52
18,5	140	52	91	462	58
21,5	146	47	92	488	68
24,5	129	48	93	481	48
27,5	135	47	91	493	67
30,5	132	49	96	525	56
33,5	133	47	95	487	59
40,5	139	48	97	494	52
42,5	143	48	97	488	71
45,5	153	47	101	548	54
49,5	120	51	97	471	46
53,5	137	54	99	521	69
57,5	142	48	98	481	70
62,5	137	51	95	516	55
70,5	146	47	95	484	53
73,5	123	51	96	497	48
77,5	122	53	105	531	73
79,5	132	50	102	584	50
83,5	125	55	108	612	63
87,5	127	53	108	627	49
90,5	123	53	105	589	66
92,5	129	48	106	602	51
96,5	95	41	112	654	53
98,5	127	54	114	636	47
109,0	128	56	113	665	53
119,5	129	58	111	695	59
123,0	123	55	113	635	52
144,5	116	52	115	574	44
119,0	119	55	117	649	49
170,5	123	59	119	724	55
182,5	119	59	115	672	55
194,5	115	58	111	619	55
110,0	110	54	104	650	53
219,5	104	49	96	681	51
232,0	114	54	105	640	52
244,5	124	59	115	599	54
247,5	120	56	106	650	56
250,5	116	52	96	701	59
252,5	118	51	95	677	53
254,5	120	49	93	652	47
257,5	123	49	96	675	51
260,5	126	48	100	699	55
262,5	118	52	107	823	52
264,5	110	56	114	947	49
267,0	108	54	171	2073	51
269,5	106	51	228	3200	54

PE		Cr	Ni	Cu	Zn	Pb
Mín.		95	41	91	443	44
Máx.		153	59	228	3200	73
Amp.		58	18	137	2757	29
Média		126	51	106	664	55
Med.		125	51	100	594	53
Desvio Padrão		12	4	21	426	7
CV (%)		9	8	20	64	13
Assim.		0,005	0,098	4,375	5,012	0,977
Curtose		0,046	-0,139	22,659	27,163	0,096
Percentil	25	119	48	95	489	50
	50	124	51	100	594	53
	75	133	54	111	662	59

Legenda:






	Valor de <i>Background</i> geoquímico
	Valor com enriquecimento
	Valor diluído
	Valor com enriquecimento - após 2ª aplicação do método estatístico
	Valor diluído - após 2ª aplicação do método estatístico

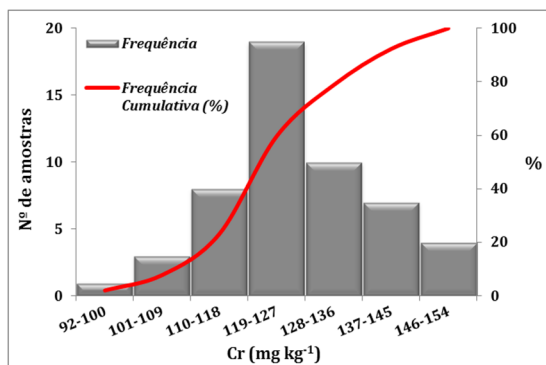
Anexo III.17 – Parâmetros estatísticos da população de amostras que corresponde ao conjunto de dados CD2 relativos à sondagem ALC-S, representativa da sedimentação no Sapal de Alcácer do Sal.

Prof. média (cm)	Cr (mg kg ⁻¹)	Ni (mg kg ⁻¹)	Cu (mg kg ⁻¹)	Zn (mg kg ⁻¹)	Pb (mg kg ⁻¹)
0,5	119	47	95	482	47
2,5	140	49	93	484	66
8,5	126	51	100	533	66
10,5	147	50	95	476	53
14,5	120	50	94	443	52
18,5	140	52	91	462	58
24,5	129	48	93	481	48
27,5	135	47	91	493	67
33,5	133	47	95	487	59
40,5	139	48	97	494	52
45,5	153	47	101	548	54
49,5	120	51	97	471	46
57,5	142	48	98	481	70
62,5	137	51	95	516	55
73,5	123	51	96	497	48
77,5	122	53	105	531	73
83,5	125	55	108	612	63
87,5	127	53	108	627	49
92,5	129	48	106	602	51
96,5	95	41	112	654	53
98,5	127	54	114	636	47
119,5	129	58	111	695	59
144,5	116	52	115	574	44
170,5	123	59	119	724	55
194,5	115	58	111	619	55
219,5	104	49	96	681	51
244,5	124	59	115	599	54
250,5	116	52	96	701	59
254,5	120	49	93	652	47
260,5	126	48	100	699	55
264,5	110	56	114	947	49
269,5	106	48	228	3200	54

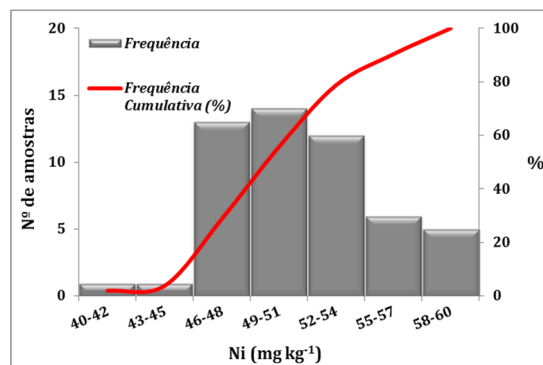
Elem.		Cr	Ni	Cu	Zn	Pb
Mín.		95	41	91	443	44
Máx.		153	59	228	3200	73
Amp.		58	18	137	2757	29
Média		126	51	106	659	55
Med.		125	51	99	561	54
Desvio Padrão		13	4	24	476	7
CV (%)		10	8	23	72	13
Assim.		-0,120	0,325	4,591	5,214	0,825
Curtose		0,364	0,289	23,783	28,479	0,060
Percentil	25	119	48	95	485	49
	50	126	51	99	561	54
	75	135	53	111	654	59

Legenda:

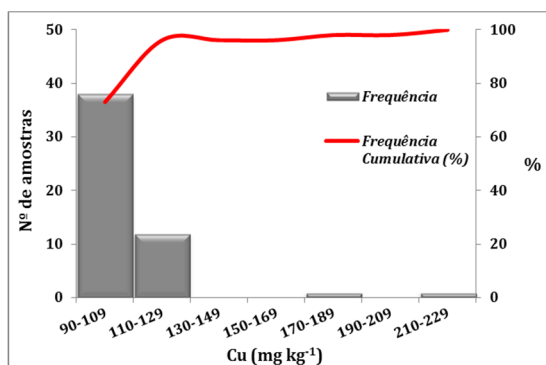
-  Valor de *Background* geoquímico
-  Valor com enriquecimento
-  Valor diluído
-  Valor com enriquecimento - após 2ª aplicação do método estatístico
-  Valor diluído - após 2ª aplicação do método estatístico



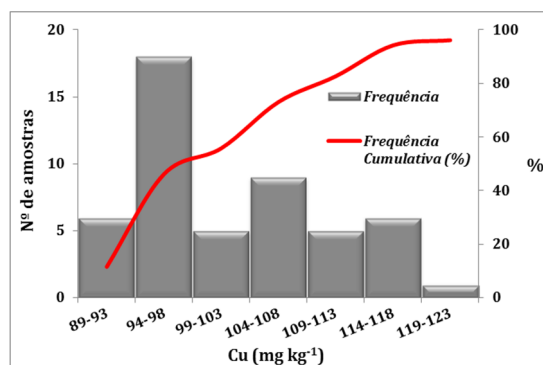
Anexo III.18 – Histograma do teor em Cr relativo ao conjunto de dados CD1.



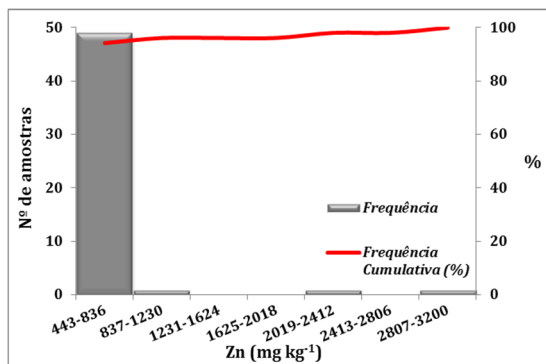
Anexo III.19 – Histograma do teor em Ni relativo ao conjunto de dados CD1.



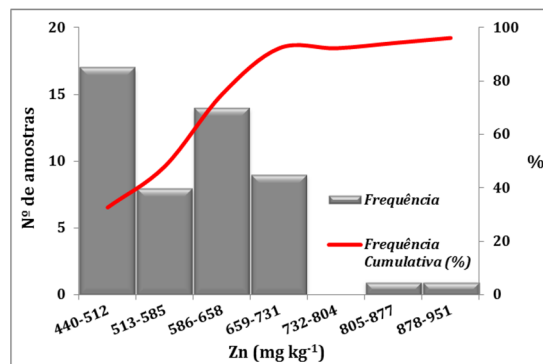
Anexo III. 20 – Histograma do teor em Cu relativo ao conjunto de dados CD1.



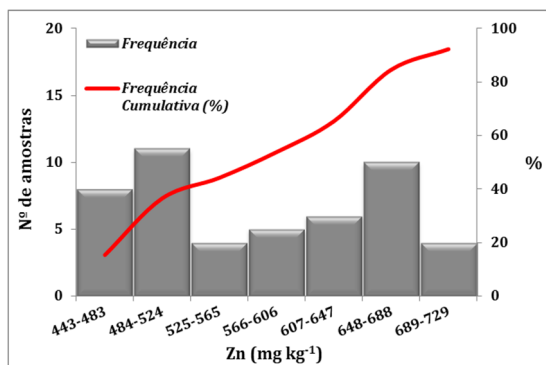
Anexo III. 21 – Histograma parcial (n=50) do teor em Cu relativo ao conjunto de dados CD1.



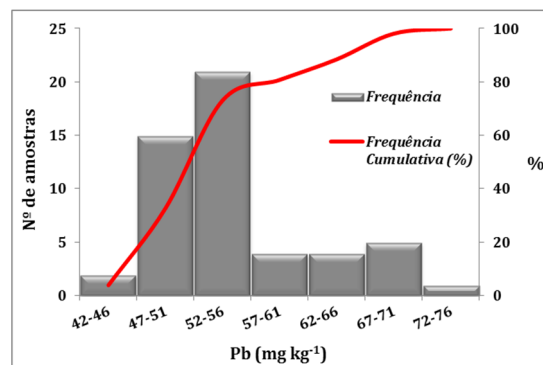
Anexo III. 22 – Histograma do teor em Zn relativo ao conjunto de dados CD1.



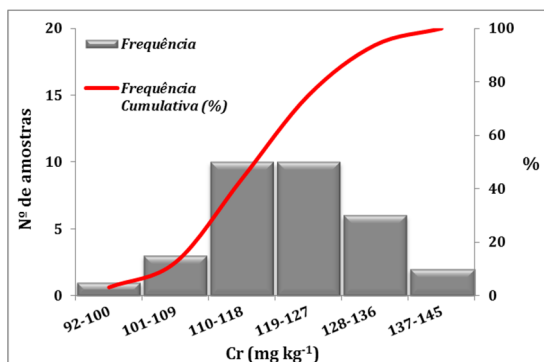
Anexo III. 23 – Histograma parcial (n=50) do teor em Cu relativo ao conjunto de dados CD1.



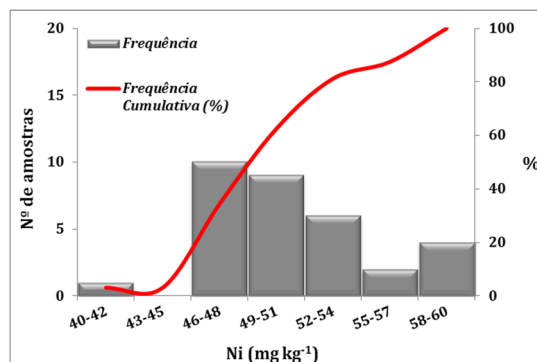
Anexo III. 24 – Histograma parcial (n=48) do teor em Zn relativo ao conjunto de dados CD1.



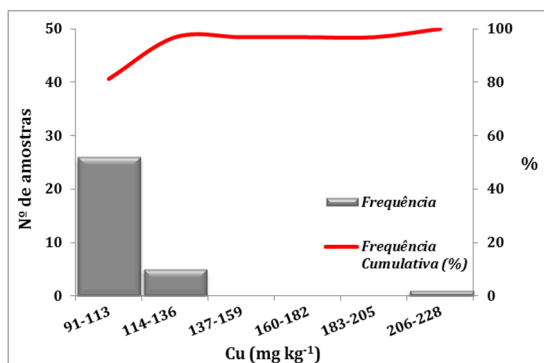
Anexo III. 25 – Histograma do teor em Pb relativo ao conjunto de dados CD1.



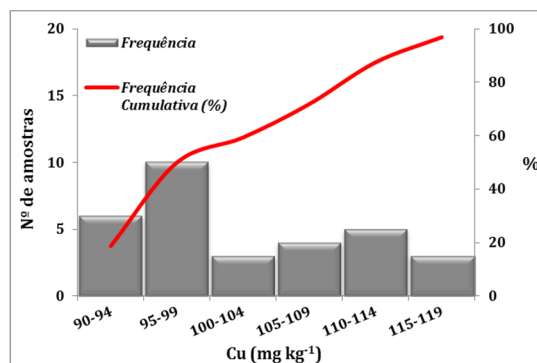
Anexo III. 26 – Histograma do teor em Cr relativo ao conjunto de dados CD2.



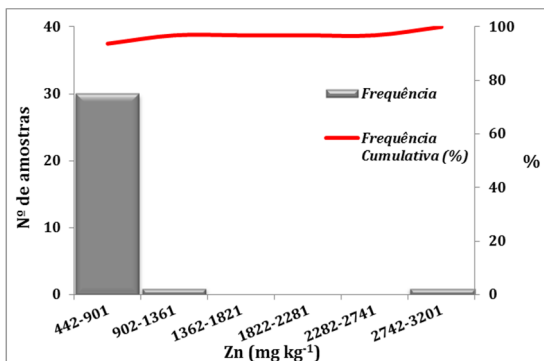
Anexo III. 27 – Histograma do teor em Ni relativo ao conjunto de dados CD2.



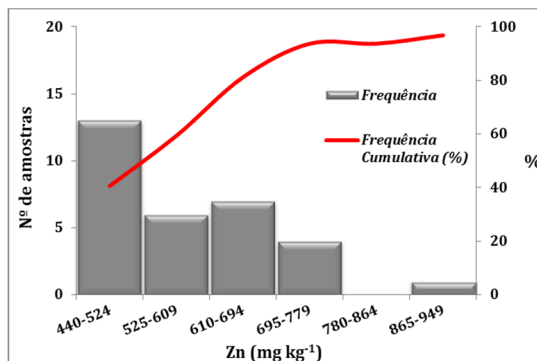
Anexo III. 28 – Histograma do teor em Cu relativo ao conjunto de dados CD2.



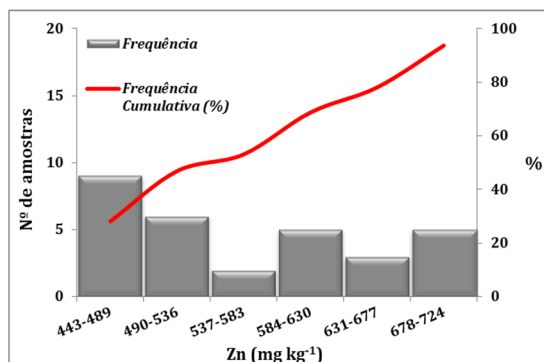
Anexo III. 29 – Histograma parcial (n=31) do teor em Cu relativo ao conjunto de dados CD2.



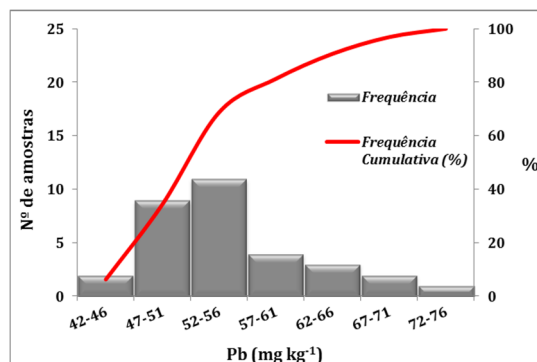
Anexo III. 30 – Histograma parcial (n=31) do teor em Zn relativo ao conjunto de dados CD2.



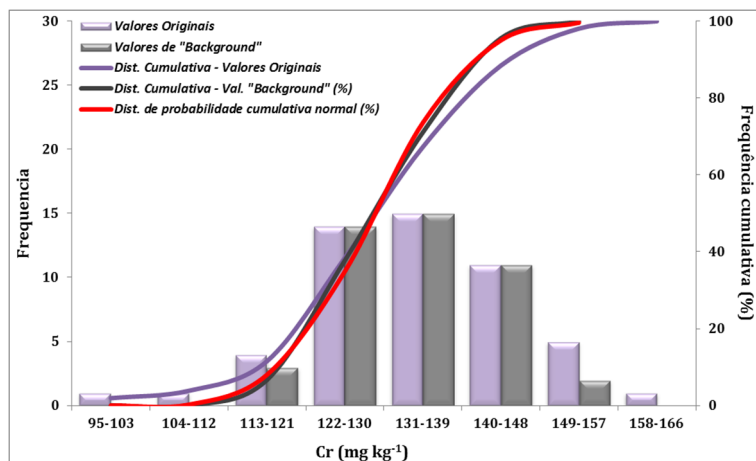
Anexo III. 31 – Histograma parcial (n=30) do teor em Zn relativo ao conjunto de dados CD2.



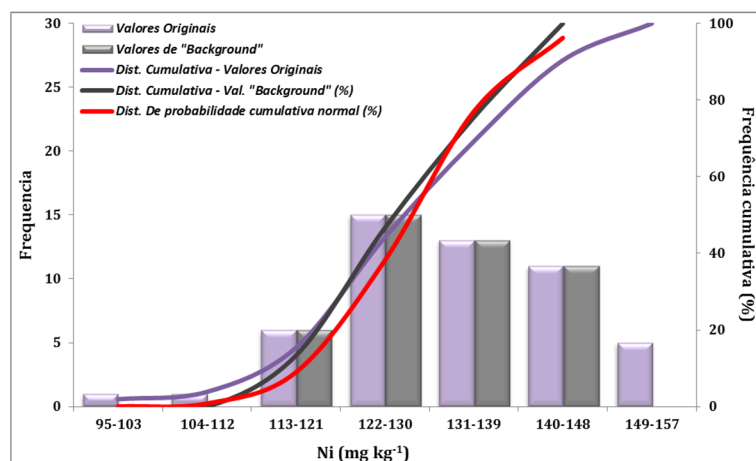
Anexo III. 32 – Histograma parcial do teor em Zn relativo ao conjunto de dados CD2.



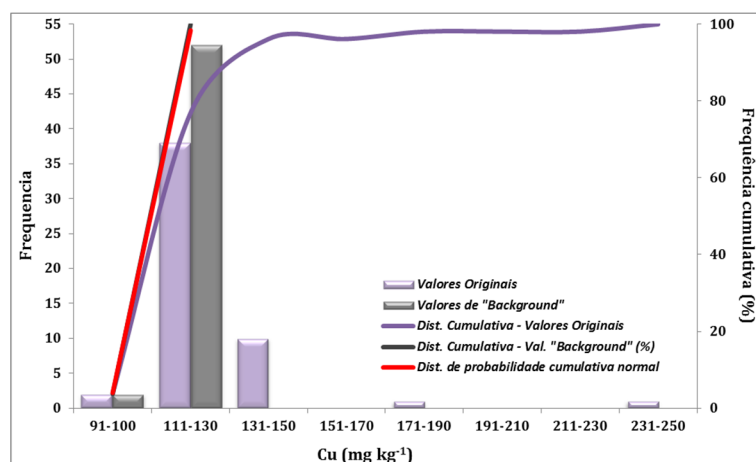
Anexo III. 33 – Histograma do teor em Pb relativo ao conjunto de dados CD2.



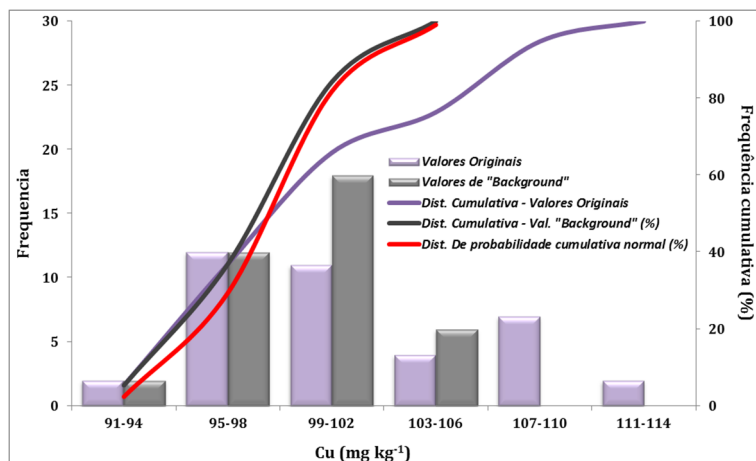
Anexo III. 34 – Distribuição dos teores de Cr na coluna sedimentar ALC-S (CD1). *Background* geoquímico obtido através da técnica iterativa 2- σ (Teste estatístico de Lilliefors [$\alpha=0,05$]: $T_{crit}= 0,132$; $T= 0,028$).



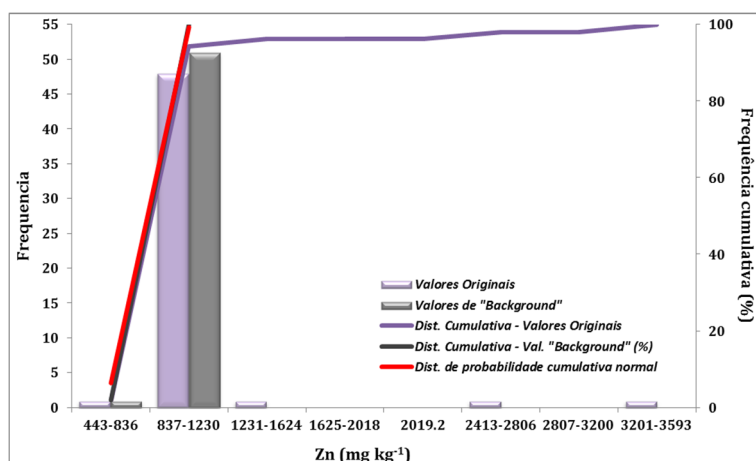
Anexo III. 35 – Distribuição dos teores de Ni na coluna sedimentar ALC-S (CD1). *Background* geoquímico obtido através da técnica iterativa 2- σ (Teste estatístico de Lilliefors [$\alpha=0,05$]: $T_{crit}= 0,132$; $T= 0,085$).



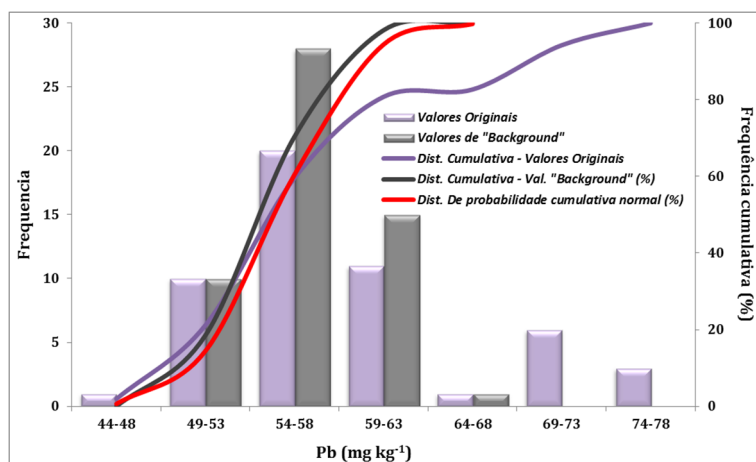
Anexo III. 36 – Distribuição dos teores de Cu na coluna sedimentar ALC-S (CD1). Intervalo de concentrações obtido através da aplicação da *função distribuição calculada* (Teste estatístico de Lilliefors [$\alpha=0,05$]: $T_{crit}= 0,121$; $T= 0,016$).



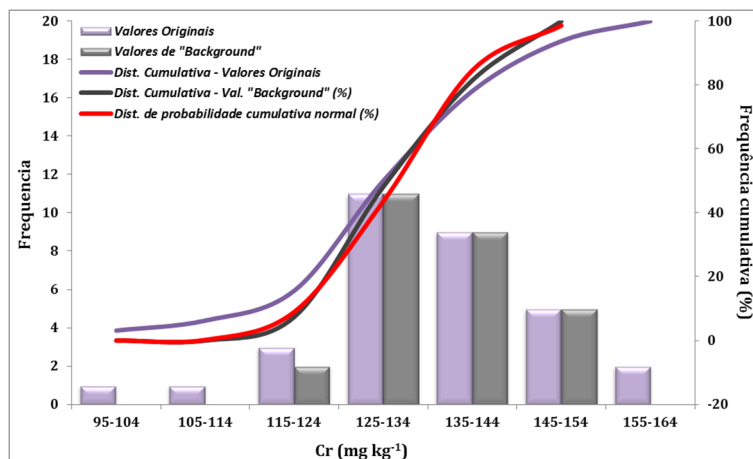
Anexo III. 37 – Distribuição dos teores de Cu na coluna sedimentar ALC-S (CD1). *Background* geoquímico obtido após a segunda aplicação da *função distribuição calculada* (Teste estatístico de Lilliefors [$\alpha=0,05$]: $T_{crit.}= 0,148$; $T= 0,075$).



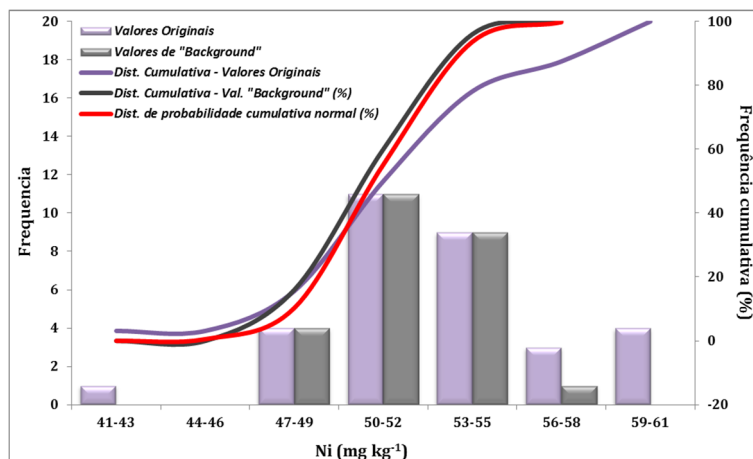
Anexo III. 38 – Distribuição dos teores de Zn na coluna sedimentar ALC-S (CD1). *Background* geoquímico obtido através da aplicação inicial da *função distribuição calculada* (Teste estatístico de Lilliefors [$\alpha=0,05$]: $T_{crit.}= 0,123$; $T= 0,045$).



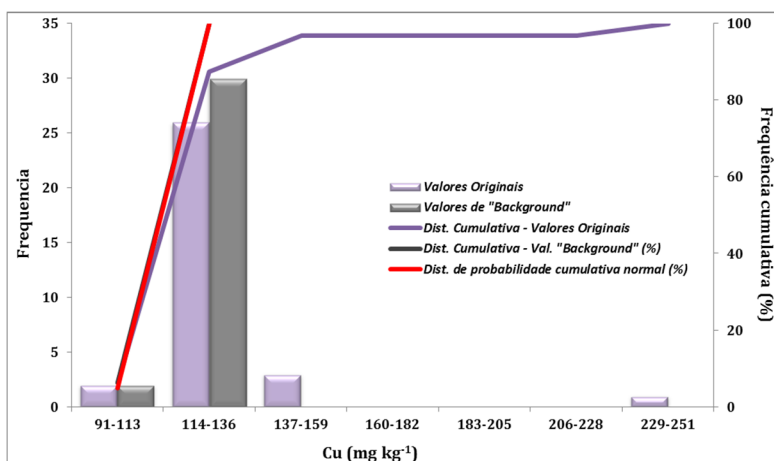
Anexo III. 39 – Distribuição dos teores de Pb na coluna sedimentar ALC-S (CD1). *Background* geoquímico obtido através da *função distribuição calculada* (Teste estatístico de Lilliefors [$\alpha=0,05$]: $T_{crit.}= 0,121$; $T= 0,099$).



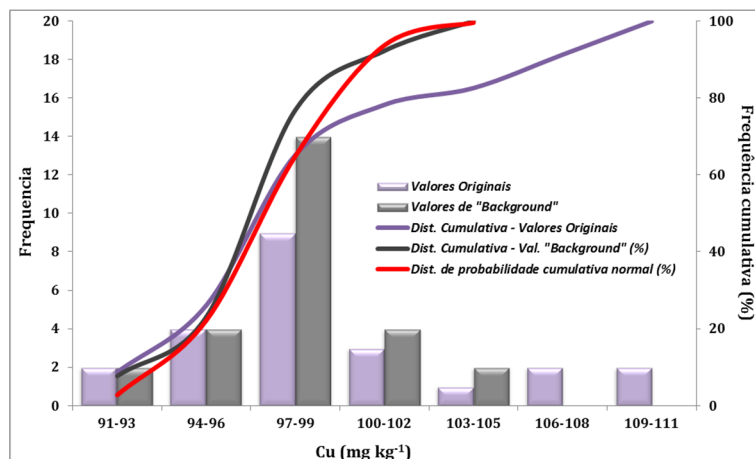
Anexo III. 40 – Distribuição dos teores de Cr na coluna sedimentar ALC-S (CD2). *Background* geoquímico obtido através da técnica iterativa 2- σ (Teste estatístico de Lilliefors [$\alpha=0,05$]: $T_{crit.}= 0,173$; $T= 0,046$).



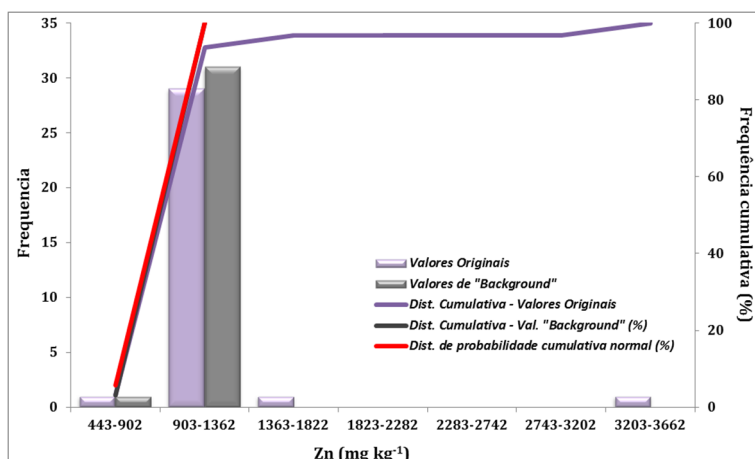
Anexo III. 41 – Distribuição dos teores de Ni na coluna sedimentar ALC-S (CD2). *Background* geoquímico obtido através da técnica iterativa 2- σ (Teste estatístico de Lilliefors [$\alpha=0,05$]: $T_{crit.}= 0,173$; $T= 0,057$).



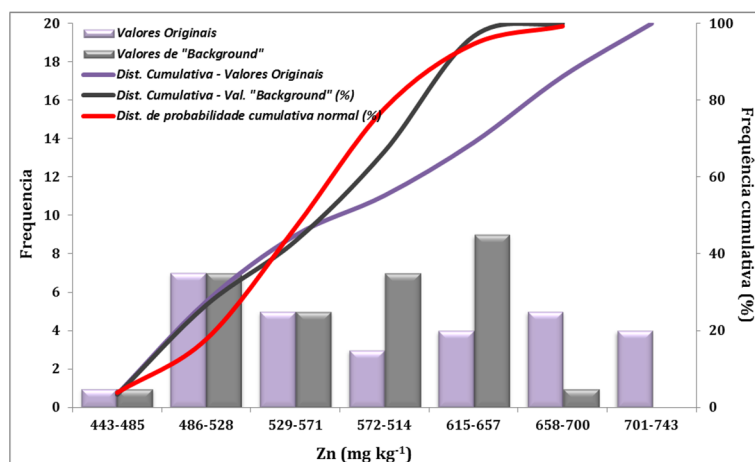
Anexo III. 42 – Distribuição dos teores de Cu na coluna sedimentar ALC-S (CD2). Intervalo de concentrações obtido através da aplicação da *função distribuição calculada* (Teste estatístico de Lilliefors [$\alpha=0,05$]: $T_{crit.}= 0,157$; $T= 0,014$).



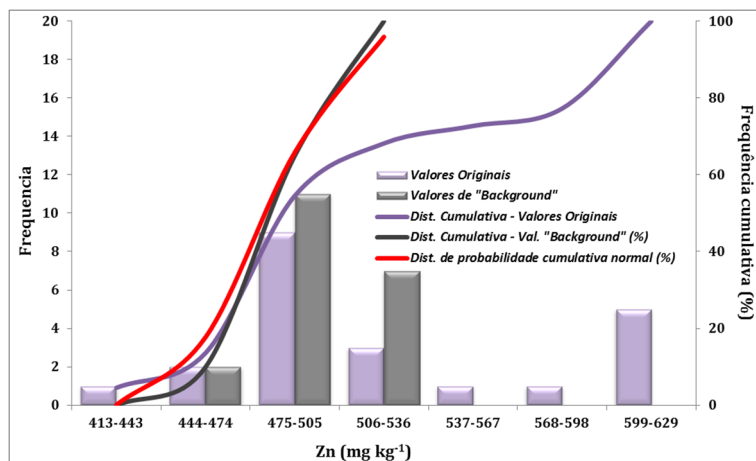
Anexo III. 43 – Distribuição dos teores de Cu na coluna sedimentar ALC-S (CD2). *Background* geoquímico obtido após a segunda aplicação da *função distribuição calculada* (Teste estatístico de Lilliefors [$\alpha=0,05$]: $T_{crit.}= 0,173$; $T= 0,120$).



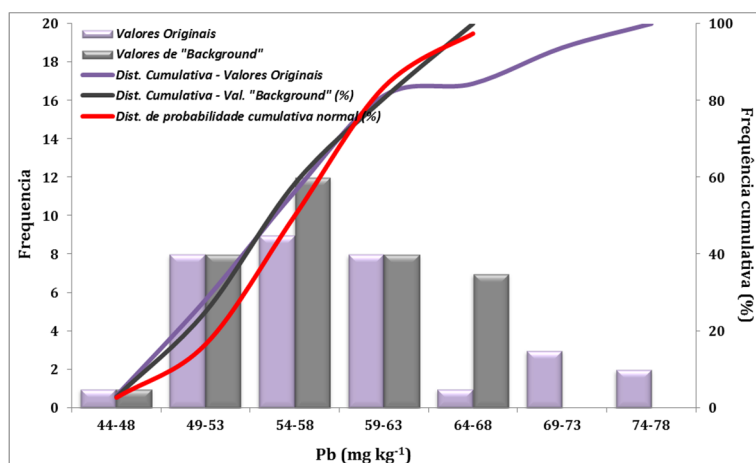
Anexo III. 44 – Distribuição dos teores de Zn na coluna sedimentar ALC-S (CD2). Intervalo de concentrações obtido através da aplicação inicial da *função distribuição calculada* (Teste estatístico de Lilliefors [$\alpha=0,05$]: $T_{crit.}= 0,157$; $T= 0,026$).



Anexo III. 45 – Distribuição dos teores de Zn na coluna sedimentar ALC-S (CD2). Intervalo de concentrações obtido após a segunda aplicação da *função distribuição calculada* (Teste estatístico de Lilliefors [$\alpha=0,05$]: $T_{crit.}= 0,161$; $T= 0,112$).



Anexo III. 46 – Distribuição dos teores de Zn na coluna sedimentar ALC-S (CD2). Background geoquímico obtido após a terceira aplicação da *função distribuição calculada* (Teste estatístico de Lilliefors [$\alpha=0,05$]: Tcrit.= 0,161; T= 0,112).



Anexo III. 47 – Distribuição dos teores de Pb na coluna sedimentar ALC-S (CD2). Background geoquímico obtido através da *função distribuição calculada* (Teste estatístico de Lilliefors [$\alpha=0,05$]: Tcrit.= 0,148; T= 0,085).

Anexo IV – Dados referentes ao Capítulo V

Anexo IV. 1 – Granulometria da fracção fina (partículas de dimensão <63 µm) de sedimentos intermareais amostrados no Sapal de Alcácer do Sal ao longo do perfil ALC-S, no Outono de 2005.

ALC-S Outono 2005		P1	P2	P3	P4	P5	P6
d (0.1)		1,2	0,9	1,0	1,0	1,1	1,2
d (0.5)		5,9	5,0	6,3	6,5	5,4	6,8
d (0.9)		22,0	21,0	25,1	25,9	17,6	27,6
Diâmetro de Sauter (D [3, 2])		3,2	2,5	3,0	3,0	2,9	3,3
63-32	Silte muito grosseiro	4,1	3,7	4,5	5,7	1,9	6,5
32-16	Silte grosseiro	11,9	11,4	13,7	16,1	10,0	15,7
16-8	Silte médio	22,0	19,5	22,5	21,6	22,3	21,9
8-4	Silte fino	25,3	21,9	22,7	20,4	26,8	21,5
4-2	Silte muito fino	18,6	18,3	16,4	15,5	19,3	16,4
< 2	Argila	18,1	25,2	20,2	20,7	19,6	18,1
Silte/Argila		4,5	3,0	3,9	3,8	4,1	4,5

Anexo IV. 2 – Granulometria da fracção fina (partículas de dimensão <63 µm) de sedimentos intermareais amostrados no Sapal de Alcácer do Sal, ao longo do perfil ALC-S, na Primavera de 2006.

ALC-S Primavera 2006		P1	P2	P3	P4	P5	P6
d (0.1)		1,2	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1
d (0.5)		5,7	5,1	5,6	5,3	5,5	6,2
d (0.9)		20,4	20,0	20,9	24,8	20,5	24,7
Diâmetro de Sauter (D [3, 2])		3,1	2,9	3,0	2,9	3,0	3,1
63-32	Silte muito grosseiro	2,8	2,7	3,5	4,1	2,9	5,0
32-16	Silte grosseiro	11,5	9,7	11,3	11,1	11,0	13,4
16-8	Silte médio	22,3	20,0	21,4	19,4	21,3	22,0
8-4	Silte fino	25,9	25,7	25,3	23,6	25,3	23,4
4-2	Silte muito fino	19,2	21,0	19,2	20,0	19,7	17,2
< 2	Argila	18,3	20,8	19,1	21,9	19,7	18,9
Silte/Argila		4,5	3,8	4,2	3,6	4,1	4,3

Anexo IV. 3 – Granulometria da fracção fina (partículas de dimensão <63 µm) de sedimentos intermareais amostrados no Sapal do Faralhão, ao longo do perfil FAR-S, no Outono de 2005.

FAR-S Outono 2005		P0	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7
d (0.1)		1,0	0,9	1,2	0,9	1,2	1,1	1,3	1,9
d (0.5)		6,0	4,9	6,1	4,4	5,2	4,8	6,2	9,9
d (0.9)		31,2	21,4	25,6	16,3	17,4	14,9	25,3	35,1
Diâmetro de Sauter (D [3, 2])		3,0	2,6	3,2	2,5	3,0	2,8	3,4	4,7
63-32	Silte muito grosseiro	7,3	4,2	5,7	2,7	2,4	1,7	5,7	10,7
32-16	Silte grosseiro	12,9	9,9	12,7	6,9	8,7	6,5	13,2	21,2
16-8	Silte médio	19,5	18,5	21,0	17,5	21,2	20,0	21,5	24,6
8-4	Silte fino	22,1	23,5	24,3	26,1	28,0	29,1	25,2	20,6
4-2	Silte muito fino	17,3	19,6	18,2	22,1	20,8	21,9	18,3	12,3
< 2	Argila	21,0	24,1	18,1	24,7	18,9	20,8	16,2	10,6
Silte/Argila		3,8	3,1	4,5	3,0	4,3	3,8	5,2	8,4

Anexo IV. 4 – Granulometria da fracção fina (partículas de dimensão <63 µm) de sedimentos intermareais amostrados no Sapal do Faralhão, ao longo do perfil FAR-S, na Primavera de 2006.

FAR-S Primavera 2006	P0	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7
d (0.1)	1,1	1,2	1,2	1,3	1,3	1,0	1,2	1,3
d (0.5)	6,1	5,6	6,7	6,3	6,1	6,3	6,6	7,3
d (0.9)	33,7	29,5	30,9	29,4	27,8	29,4	27,7	32,1
Diâmetro de Sauter (D [3, 2])	3,1	3,2	3,3	3,4	3,3	3,0	3,3	3,6
63-32 Silte muito grosseiro	8,6	6,7	8,0	7,1	6,3	6,9	6,8	7,8
32-16 Silte grosseiro	13,5	12,0	15,2	13,7	13,2	14,3	15,3	16,1
16-8 Silte médio	18,1	18,4	20,1	20,3	20,3	20,2	21,3	21,9
8-4 Silte fino	21,5	23,0	21,7	23,6	23,7	21,2	21,9	21,8
4-2 Silte muito fino	18,6	20,4	17,1	18,4	18,9	16,8	16,8	16,2
< 2 Argila	19,7	19,4	17,8	16,9	17,6	20,6	17,9	16,2
Silte/Argila	4,1	4,2	4,6	4,9	4,7	3,8	4,6	5,2

Anexo IV. 5 – Granulometria da fracção fina (partículas de dimensão <63 µm) de sedimentos intermareais amostrados no Sapal da Carrasqueira ao longo do perfil CAR-S no Outono de 2005.

CAR-S Outono 2005	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8
d (0.1)	1,0	0,9	1,2	0,9	1,2	1,1	1,3	1,9
d (0.5)	6,0	4,9	6,1	4,4	5,2	4,8	6,2	9,9
d (0.9)	31,2	21,4	25,6	16,3	17,4	14,9	25,3	35,1
Diâmetro de Sauter (D [3, 2])	3,0	2,6	3,2	2,5	3,0	2,8	3,4	4,7
63-32 Silte muito grosseiro	7,3	4,2	5,7	2,7	2,4	1,7	5,7	10,7
32-16 Silte grosseiro	12,9	9,9	12,7	6,9	8,7	6,5	13,2	21,2
16-8 Silte médio	19,5	18,5	21,0	17,5	21,2	20,0	21,5	24,6
8-4 Silte fino	22,1	23,5	24,3	26,1	28,0	29,1	25,2	20,6
4-2 Silte muito fino	17,3	19,6	18,2	22,1	20,8	21,9	18,3	12,3
< 2 Argila	21,0	24,1	18,1	24,7	18,9	20,8	16,2	10,6
Silte/Argila	3,8	3,1	4,5	3,0	4,3	3,8	5,2	8,4

Anexo IV. 6 – Granulometria da fracção fina (partículas de dimensão <63 µm) de sedimentos intermareais amostrados no Sapal da Carrasqueira, ao longo do perfil CAR-S, na Primavera de 2006.

CAR-S Primavera 2006	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8
d (0.1)	1,0	1,1	1,0	2,4	1,2	1,2	1,3	1,1
d (0.5)	5,6	6,0	5,4	10,4	5,0	4,8	6,6	6,0
d (0.9)	31,0	28,9	21,6	42,4	19,7	17,0	27,5	23,4
Diâmetro de Sauter (D [3, 2])	2,8	3,1	2,8	5,5	3,0	2,9	3,5	3,1
63-32 Silte muito grosseiro	6,8	6,8	4,2	14,0	2,4	2,2	6,1	4,3
32-16 Silte grosseiro	11,8	13,1	10,7	20,4	8,9	8,2	14,4	12,1
16-8 Silte médio	18,5	19,7	20,3	22,6	19,7	19,2	22,0	21,8
8-4 Silte fino	21,7	22,3	24,6	21,5	26,5	27,0	23,9	25,3
4-2 Silte muito fino	18,4	18,1	19,0	13,8	22,2	23,2	17,5	18,1
< 2 Argila	22,7	19,9	21,2	7,8	20,2	20,2	16,2	18,4
Silte/Argila	3,4	4,0	3,7	11,8	3,9	3,9	5,2	4,4

Anexo IV. 7 – Granulometria da fracção fina (partículas de dimensão <63 µm) de sedimentos intermareais amostrados no Sapal da Malha da Costa, ao longo do perfil TRO-S, no Outono de 2005.

TRO-S Outono 2005		P1	P2	P3	P4	P4A	P5	P6	P7	P8	P9	P10
d (0.1)		1,5	1,6	1,5	1,2	1,2	1,5	1,4	1,3	2,1	2,8	2,8
d (0.5)		10,3	17,6	9,1	6,2	6,3	7,1	6,2	6,0	12,5	15,7	16,9
d (0.9)		47,8	60,9	48,7	24,3	30,0	34,9	27,5	25,3	46,1	51,4	51,3
Diâmetro de Sauter (D [3, 2])		4,1	4,8	4,0	3,3	3,3	3,8	3,5	3,3	5,3	6,5	6,7
63-32	Silte muito grosseiro	17,6	26,4	16,7	5,0	7,6	9,8	6,7	5,5	16,8	21,0	22,0
32-16	Silte grosseiro	19,5	20,9	17,0	14,0	14,0	15,8	14,1	13,1	23,2	25,5	27,3
16-8	Silte médio	16,8	14,1	17,2	21,7	19,8	19,6	20,4	20,8	20,8	21,0	20,7
8-4	Silte fino	17,0	13,7	18,8	23,7	22,5	22,2	23,4	23,7	17,5	15,9	14,2
4-2	Silte muito fino	14,3	11,4	15,2	18,1	17,9	18,1	19,1	18,9	12,1	9,6	8,7
< 2	Argila	14,8	13,5	15,0	17,5	18,1	14,5	16,3	17,9	9,5	7,0	7,0
Silte/Argila		5,7	6,4	5,7	4,7	4,5	5,9	5,1	4,6	9,5	13,3	13,2

Anexo IV. 8 – Granulometria da fracção fina (partículas de dimensão <63 µm) de sedimentos intermareais amostrados no Sapal da Malha da Costa, ao longo do perfil TRO-S, na Primavera de 2006.

TRO-S Primavera 2006		P1	P2	P3	P4	P4A	P5	P6	P7	P8	P9	P10
d (0.1)		1,6	1,3	1,4	1,2	1,2	1,6	1,2	1,6	2,3	2,3	3,2
d (0.5)		11,5	7,1	8,9	6,5	5,9	7,7	6,7	7,0	9,9	12,2	18,9
d (0.9)		51,0	43,0	252,3	31,5	29,6	35,3	42,7	34,9	44,3	50,5	53,7
Diâmetro de Sauter (D [3, 2])		4,4	3,5	3,9	3,3	3,1	4,0	3,4	3,9	5,2	5,5	7,4
63-32	Silte muito grosseiro	19,8	12,9	13,7	8,4	7,2	9,7	7,2	6,2	10,6	14,3	24,5
32-16	Silte grosseiro	19,7	14,6	14,1	15,3	13,6	17,1	13,7	14,0	19,8	22,8	28,5
16-8	Silte médio	16,5	17,0	16,2	19,2	18,8	20,8	19,4	22,0	24,1	23,0	19,7
8-4	Silte fino	17,3	21,2	20,5	21,3	22,1	21,9	22,5	25,1	22,6	19,1	13,4
4-2	Silte muito fino	13,5	17,6	17,7	17,9	18,9	16,8	18,2	18,6	14,1	12,0	8,0
< 2	Argila	13,3	16,8	17,7	18,1	19,3	13,8	18,9	14,1	8,7	8,8	5,9
Silte/Argila		6,5	5,0	4,7	4,5	4,2	6,3	4,3	6,1	10,5	10,3	15,8

Anexo IV. 9 – Granulometria da fracção grosseira (partículas de dimensão >63 µm) de sedimentos intermareais amostrados no Sapal do Faralhão (perfil FAR-S) e da Carrasqueira (perfil CAR-S) no Outono de 2005 e na Primavera de 2006.

DIMENSÃO DA MALHA		FREQUÊNCIA (%)				
		OUTONO 2005		PRIMAVERA 2006		
mm	ϕ	FAR-S P1	CAR-S P8	FAR-S P1	FAR-S P4	CAR-S P8
4,00	-2	2,63	0,68	2,63	0,00	4,41
2,83	-1,5	1,07	0,08	1,07	0,18	0,52
2,00	-1	1,22	0,15	1,22	0,06	0,97
1,41	-0,5	2,94	0,20	2,94	0,47	1,30
1,000	0	6,94	0,25	6,94	1,88	1,62
0,710	0,5	20,56	0,82	20,56	18,18	5,31
0,500	1	24,98	2,76	24,98	50,18	17,89
0,350	1,5	11,78	5,36	11,78	24,41	34,74
0,250	2	6,22	3,53	6,22	3,12	22,88
0,177	2,5	8,39	1,03	8,39	0,71	6,68
0,125	3	9,23	0,30	9,23	0,35	1,94
0,088	3,5	2,82	0,11	2,82	0,18	0,71
0,062	4	0,31	0,05	0,31	0,12	0,32
Fundo		0,92	0,11	0,92	0,18	0,71
Método Gráfico		Areia média	Areia média	Areia média	Areia grosseira	Areia média
		Moderadamente calibrado	Moderadamente calibrado	Moderadamente calibrado	Bem calibrado	Moderadamente calibrado
		Assimetria positiva	Assimetria negativa	Assimetria positiva	Simétrica	Assimetria negativa
		Leptocúrtica	Muito leptocúrtica	Leptocúrtica	Mesocúrtica	Muito leptocúrtica

Anexo IV. 10 – Granulometria da fracção grosseira (partículas de dimensão >63 µm) de sedimentos intermareais amostrados no Sapal da Malha da Costa, ao longo do perfil TRO-S, no Outono de 2005.

Dimensão da malha		Frequência (%)										
		P1	P2	P3	P4	P4A	P5	P6	P7	P8	P9	P10
mm	φ											
4,00	-2	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,10	0,25	1,10
2,83	-1,5	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,10	0,25	1,00
2,00	-1	0,09	0,00	0,08	0,00	0,00	2,94	0,00	0,00	0,21	0,53	2,92
1,41	-0,5	0,28	0,08	0,50	0,05	0,49	3,25	0,03	2,87	0,24	1,02	2,78
1,000	0	0,88	0,50	1,97	0,73	0,98	7,56	0,03	3,18	0,87	1,48	3,30
0,710	0,5	8,66	5,01	13,43	7,94	6,33	24,69	1,27	7,40	10,53	9,06	9,97
0,500	1	33,95	24,61	36,76	34,25	40,91	34,69	31,50	24,16	38,58	29,61	28,19
0,350	1,5	39,46	42,14	31,81	38,17	38,33	16,00	60,21	33,94	35,76	37,86	34,82
0,250	2	12,64	23,04	12,30	15,63	9,89	5,69	6,71	15,66	11,78	16,07	13,17
0,177	2,5	1,71	3,35	2,06	2,35	1,84	2,94	0,21	5,57	1,43	2,68	1,65
0,125	3	0,46	0,39	0,42	0,39	0,49	1,63	0,03	2,87	0,21	0,56	0,45
0,088	3,5	0,37	0,23	0,21	0,10	0,25	0,31	0,00	1,59	0,10	0,25	0,24
0,062	4	0,19	0,15	0,00	0,10	0,12	0,06	0,00	0,31	0,00	0,14	0,07
Fundo		1,30	0,50	0,46	0,29	0,37	0,25	0,00	2,45	0,07	0,25	0,34
Método Gráfico		Areia média	Areia média	Areia grosseira	Areia média	Areia média	Areia média	Areia média	Areia média	Areia média	Areia grosseira	Areia grosseira
		Bem calibrado	Bem calibrado	Moderadamente bem calibrado	Bem calibrado	Bem calibrado	Muito bem calibrado	Muito bem calibrado	Bem calibrado	Bem calibrado	Moderadamente bem calibrado	Moderadamente bem calibrado
		Simétrica	Simétrica	Simétrica	Simétrica	Assimetria positiva	Simétrica	Simétrica	Simétrica	Simétrica	Assimetria negativa	Assimetria negativa
		Mesocúrtica	Mesocúrtica	Mesocúrtica	Mesocúrtica	Mesocúrtica	Mesocúrtica	Mesocúrtica	Mesocúrtica	Mesocúrtica	Leptocúrtica	Leptocúrtica

Anexo IV. 11 – Granulometria da fracção grosseira (partículas de dimensão >63 µm) de sedimentos intermareais amostrados no Sapal da Malha da Costa, ao longo do perfil TRO-S, na Primavera de 2006.

Dimensão da malha		Frequência (%)										
		P1	P2	P3	P4	P4A	P5	P6	P7	P8	P9	P10
mm	φ											
4,000	-2,0	0,00	0,51	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,25	1,25
2,830	-1,5	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,17	0,00	0,59	0,59
2,000	-1,0	0,06	0,00	0,00	0,18	0,00	0,00	0,00	0,17	0,00	0,73	0,73
1,410	-0,5	0,00	0,04	0,41	0,27	0,27	0,00	0,10	0,33	0,07	1,01	1,01
1,000	0,0	1,05	0,51	2,23	1,04	0,65	0,21	0,03	1,00	0,51	2,64	2,64
0,710	0,5	9,40	6,09	14,95	8,25	5,23	3,20	1,55	9,20	8,47	10,87	10,87
0,500	1,0	33,35	27,81	35,39	33,05	34,90	43,85	37,29	31,55	34,22	30,11	30,11
0,350	1,5	37,94	42,05	32,06	38,53	40,20	45,77	55,05	37,07	38,71	36,92	36,92
0,250	2,0	14,27	19,74	12,07	15,78	13,84	6,22	5,77	16,56	15,38	13,13	13,13
0,177	2,5	1,94	2,65	2,28	2,31	3,50	0,68	0,21	2,79	2,12	1,74	1,74
0,125	3,0	0,44	0,28	0,33	0,36	0,69	0,07	0,00	0,56	0,26	0,52	0,52
0,088	3,5	0,33	0,12	0,16	0,09	0,31	0,00	0,00	0,33	0,15	0,21	0,21
0,062	4,0	0,11	0,00	0,00	0,05	0,12	0,00	0,00	0,06	0,00	0,07	0,07
Fundo		1,11	0,20	0,12	0,09	0,31	0,00	0,00	0,22	0,11	0,21	0,21
Método Gráfico		Areia média	Areia média	Areia grosseira	Areia média	Areia média	Areia média	Areia média	Areia média	Areia média	Areia grosseira	Areia grosseira
		Bem calibrado	Bem calibrado	Moderadamente bem calibrado	Bem calibrado	Bem calibrado	Muito bem calibrado	Muito bem calibrado	Bem calibrado	Bem calibrado	Moderadamente bem calibrado	Moderadamente bem calibrado
		Simétrica	Simétrica	Simétrica	Simétrica	Assimetria positiva	Simétrica	Simétrica	Simétrica	Simétrica	Assimetria negativa	Assimetria negativa
		Mesocúrtica	Mesocúrtica	Mesocúrtica	Mesocúrtica	Mesocúrtica	Mesocúrtica	Mesocúrtica	Mesocúrtica	Mesocúrtica	Leptocúrtica	Leptocúrtica

Anexo IV. 12 - Correlação de Spearman dos parâmetros sedimentotógicos e geoquímicos analisados nos sedimentos superficiais amostrados ao longo da malha CAR-M, no alto sapal da Carrasqueira.

[illegible]

Anexo V – Dados referentes ao Capítulo VI

Anexo V.2 – Teores elementares de metais alcalinos e alcalino-terrosos nos tecidos de *Scrobicularia plana* e *Spartina maritima*, de ambientes intermareais do estuário do Tejo e do Sado, e nos respectivos sedimentos de substrato.

ESTUÁRIO	AMBIENTE	AMOSTRA	Li	Na	K	Rb	Cs	Be	Mg	Ca	Sr	Ba
			($\mu\text{g kg}^{-1}$)	(mg kg^{-1})	(mg kg^{-1})	($\mu\text{g kg}^{-1}$)	($\mu\text{g kg}^{-1}$)	($\mu\text{g kg}^{-1}$)	(mg kg^{-1})	(mg kg^{-1})	($\mu\text{g kg}^{-1}$)	(mg kg^{-1})
Tejo	Raso de maré distal do Sítio das Hortas	Vísceras	17100	29400	8190	22800	1710	586	5900	7740	107000	39
		<i>Scrobicularia plana</i> Músculo Aductor	1540	16900	3250	2550	117	83,5	3700	4230	46800	4
		Pé	1140	27800	5160	2620	64,3	23,6	4680	3270	58000	2
		SH	71600	17000	27100	161000	15100	5000	13600	11900	103000	424
	Baixo sapal do Rosário	Folhas	2850	25000	13400	7090	348	118	4140	3380	51100	10
		<i>Spartina maritima</i> Caules	9	31700	7970	2130	21	6,2	3260	1180	34600	1
		Rizomas	327	22700	11300	2270	15,1	8,5	1360	676	9650	0,5
		Raízes	1710	47000	24000	6670	152	69,3	9490	2350	28000	5
		ROS-T BS	3500	4700	3700	19000	1000	1000	1200	6000	32000	57
Sado	Baixo sapal do Faralhão	Folhas	1670	18100	8890	4660	145	56,7	4550	2890	46800	6
		<i>Spartina maritima</i> Caules	482	13100	9320	2370	38	15,5	2400	831	16800	2
		Rizomas	1610	23200	14300	5380	139	49,8	2120	1280	17000	6
		Raízes	4850	23400	17300	13000	512	237	7330	3950	46500	23
		FAR-S BS	26300	10300	15800	86000	3800	2000	5800	13500	84000	232

Anexo V. 3 – Teores elementares de elementos de transição nos tecidos de *Scrobicularia plana* e *Spartina maritima*, de ambientes intermareais do estuário do Tejo e do Sado, e nos respectivos sedimentos de substrato.

ESTUÁRIO	AMBIENTE	AMOSTRA	Sc	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
			($\mu\text{g kg}^{-1}$)	($\mu\text{g kg}^{-1}$)	($\mu\text{g kg}^{-1}$)	($\mu\text{g kg}^{-1}$)	(mg kg^{-1})	($\mu\text{g kg}^{-1}$)	(mg kg^{-1})	($\mu\text{g kg}^{-1}$)	(mg kg^{-1})
Tejo	Raso de maré distal do Sítio das Hortas	Vísceras	1280	14300	11200	248000	7990	11800	8,9	60200	1560
		<i>Scrobicularia plana</i> Músculo Aductor	129	2000	1720	72500	844	2430	1,7	98100	560
		Pé	63	1060	730	46600	378	1990	1,1	11100	319
		SH	15000	108000	100000	588000	43000	13000	33	31000	205
	Baixo sapal do Rosário	Folhas	352	2990	4660	41400	1180	423	2,2	6240	74,1
		<i>Spartina maritima</i> Caules	31	280	1050	24100	125	107	0,5	4040	63,1
		Rizomas	18	150	490	7360	70,8	75,7	0,3	2560	24,5
		Raízes	104	3150	1520	42100	1370	1470	1,1	26000	302
		ROS-T BS	1000	9000	10000	130000	14100	1000	9	8000	52
Sado	Baixo sapal do Faralhão	Folhas	329	2630	2310	39500	934	327	1	5340	57,1
		<i>Spartina maritima</i> Caules	80	770	1080	15800	338	337	0,7	5800	47,2
		Rizomas	284	2440	3220	14700	883	487	2	10700	54,9
		Raízes	744	18400	7380	83300	11200	3240	4,1	63800	373
		FAR-S BS	2000	67000	60000	320000	37800	9000	24	36000	113

Anexo V. 4 – Teores elementares de elementos litófilos, siderófilos e calcófilos nos tecidos de *Scrobicularia plana* e *Spartina maritima*, de ambientes intermareais do estuário do Tejo e do Sado, e nos respectivos sedimentos de substrato.

ESTUÁRIO	AMBIENTE	AMOSTRA	Ti	Zr	Hf	Nb	Ta	Mo	W	As	Ag	Cd	Au	Hg	Pb
(µg kg ⁻¹)															
Tejo	Raso de maré distal do Sítio das Hortas	Vísceras	183000	6040	157	725	59,9	1560	504	28300	9440	1040	30	744	34600
		<i>Scrobicularia plana</i> Músculo Aductor	14500	576	16	55	4,1	359	79	10400	2040	131	9	301	6040
		Pé	7390	276	8	32	2,3	344	67	9730	668	53	5	166	1840
		SH	4580000	156000	4800	14900	1500	2000	2900	29000	425	300	7,6	488	59700
	Baixo sapal do Rosário	Folhas	43200	1550	42	167	13,5	440	61	1680	106	66	8,1	38	5370
		<i>Spartina maritima</i> Caules	4080	267	5	18	1,1	154	7	336	67	34	0,4	2,5	520
		Rizomas	1870	102	2	7	0,6	94	2,5	303	60	46	0,2	2,5	560
		Raízes	19400	679	19	83	6,4	663	45	9580	1650	1260	5,5	65	10700
		ROS-T BS	430000	43000	1100	1200	190	4000	250	5000	53	170	2,5	51	13100
Sado	Baixo sapal do Faralhão	Folhas	35800	682	21	74	5,6	1530	17	1070	23	16	2,4	8	2350
		<i>Spartina maritima</i> Caules	8630	196	6	20	1,4	365	8	744	16	16	0,8	2,5	840
		Rizomas	31900	736	23	68	5	415	19	1180	63	68	5,8	11	4140
		Raízes	123000	2560	76	285	20	1670	99	43900	295	277	10,1	143	36000
		FAR-S BS	2110000	73000	2000	5200	470	2000	800	32000	69	70	6,3	119	32200

Anexo V. 5 – Concentrações elementares de elementos de terras raras nos tecidos de *Scrobicularia plana* e *Spartina maritima*, de ambientes intermareais do estuário do Tejo e do Sado, e nos respectivos sedimentos de substrato.

ESTUÁRIO	AMBIENTE	AMOSTRA	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
			(µg kg ⁻¹)													
Tejo	Raso de maré distal do Sítio das Hortas	<i>Vísceras</i>	4640	10400	1110	4730	1040	228	603	168	699	125	362	38,3	257	34,5
		<i>Scrobicularia plana</i> <i>M. Aductor</i>	718	1650	173	751	174	37	105	29	124	23	65	7,3	48	6,5
		<i>Pé</i>	189	414	47	216	53	12	30	9	36	6	18	1,9	13	1,9
		Sedimento substrato	34400	68000	8400	29000	5960	1180	5530	930	5460	1050	2920	430	2700	382
	Baixo sapal do Rosário	<i>Folhas</i>	736	1460	166	670	139	28	96	22	78	14	46	4,9	36	4,8
		<i>Spartina maritima</i> <i>Caules</i>	77	164	15	48	7	2	3	3	5,0	1	4	0,3	3	0,9
		<i>Rizomas</i>	33	64	7	29	6	1	4	1	4	0,7	2	0,3	2	0,3
		<i>Raízes</i>	520	1060	115	465	104	22	65	18	78	14	44	5,2	35	4,9
		Sedimento substrato	4550	8950	960	3520	780	98	640	100	590	120	370	55	350	56
Sado	Baixo sapal do Faralhão	<i>Folhas</i>	426	835	99	402	85,5	20	57	15	60	11	35	4,1	28	3,9
		<i>Spartina maritima</i> <i>Caules</i>	128	256	30	125	26,7	6	17	4	18	3,4	11	1,2	8	1,2
		<i>Rizomas</i>	475	971	108	437	93,7	18,9	60	15	57	10,5	34	3,8	26	3,7
		<i>Raízes</i>	2920	5990	674	2750	620	147	394	113	529	101	296	35,8	224	30
		Sedimento substrato	16600	32000	4030	13500	2720	617	2600	390	2220	460	1420	209	1240	175

Anexo V. 6 – Razões das concentrações de elementos de terras raras nos tecidos de *Scrobicularia plana* e *Spartina maritima* de ambientes intermareais do estuário do Tejo e do Sado, e nos respectivos sedimentos de substrato.

Estuário	Ambiente	Amostra	ΣTR ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	ΣTR_{leves} ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	$\Sigma TR_{pesadas}$ ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	$\frac{\Sigma TR_{leves}}{\Sigma TR_{pesadas}}$
Tejo	Raso de maré distal do Sítio das Hortas	<i>Scrobicularia plana</i> Visceras	24434,8	21920,0	2514,8	8,7
		<i>Scrobicularia plana</i> Músculo Aductor	3910,8	3466,0	444,8	7,8
		<i>Scrobicularia plana</i> Pé	1046,8	919,0	127,8	7,2
		Sedimento substrato	166342	145760	20582	7,1
	Baixo sapal do Rosário	<i>Spartina maritima</i> Folhas	3500,7	3171,0	329,7	9,6
		<i>Spartina maritima</i> Caules	333,4	311,2	22,2	14,0
		<i>Spartina maritima</i> Rizomas	154,4	139,1	15,3	9,1
		<i>Spartina maritima</i> Raízes	2550,1	2264	286,1	7,9
		Sedimento substrato	21139	18760	2379	7,9
Sado	Baixo sapal do Faralhão	<i>Spartina maritima</i> Folhas	2081,5	1847,5	234,0	7,9
		<i>Spartina maritima</i> Caules	635,5	565,7	69,8	8,1
		<i>Spartina maritima</i> Rizomas	2313,6	2084,7	228,9	9,1
		<i>Spartina maritima</i> Raízes	14823,8	12954,0	1869,8	6,9
		Sedimento substrato	78181	68850	9331	7,4

Anexo V. 7 – Factores de Bioacumulação (FB) de metais alcalinos e alcalino-terrosos nos tecidos de *Scrobicularia plana* e *Spartina maritima* de ambientes intermareais do estuário do Tejo e do Sado.

Estuário	Ambiente	Amostra	Li	Na	K	Rb	Cs	Be	Mg	Ca	Sr	Ba
Tejo	Raso de maré distal do Sítio das Hortas	Vísceras	0,24	1,73	0,30	0,14	0,11	0,12	0,43	0,65	1,04	0,09
		Músculo Aductor	0,02	0,99	0,12	0,02	0,01	0,02	0,27	0,36	0,45	0,01
		Pé	0,02	1,64	0,19	0,02	0,00	0,00	0,34	0,27	0,56	0,00
	Baixo sapal do Rosário	Folhas	0,81	5,32	3,62	0,37	0,35	0,12	3,45	0,56	1,60	0,18
		Caules	0,00	6,74	2,15	0,11	0,02	0,01	2,72	0,20	1,08	0,02
		Rizomas	0,09	4,83	3,05	0,12	0,02	0,01	1,13	0,11	0,30	0,01
		Raízes	0,49	10,00	6,49	0,35	0,15	0,07	7,91	0,39	0,88	0,09
Sado	Baixo sapal do Faralhão	Folhas	0,06	1,76	0,56	0,05	0,04	0,03	0,78	0,21	0,56	0,03
		Caules	0,02	1,27	0,59	0,03	0,01	0,01	0,41	0,06	0,20	0,01
		Rizomas	0,06	2,25	0,91	0,06	0,04	0,02	0,37	0,09	0,20	0,03
		Raízes	0,18	2,27	1,09	0,15	0,13	0,12	1,26	0,29	0,55	0,10

Anexo V. 8 – Factores de Bioacumulação (FB) de elementos de transição nos tecidos de *Scrobicularia plana* e *Spartina maritima* de ambientes intermareais do estuário do Tejo e do Sado.

Estuário	Ambiente	Amostra	Sc	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
Tejo	Raso de maré distal do Sítio das Hortas	<i>Scrobicularia plana</i> Visceras	0,09	0,13	0,11	0,42	0,19	0,91	0,27	1,94	7,61
		Músculo Aductor	0,01	0,02	0,02	0,12	0,02	0,19	0,05	3,16	2,73
		Pé	0,00	0,01	0,01	0,08	0,01	0,15	0,03	0,36	1,56
	Baixo sapal do Rosário	<i>Spartina maritima</i> Folhas	0,35	0,33	0,47	0,32	0,08	0,42	0,24	0,78	1,43
		Caules	0,03	0,03	0,11	0,19	0,01	0,11	0,06	0,51	1,21
		Rizomas	0,02	0,02	0,05	0,06	0,01	0,08	0,03	0,32	0,47
Sado	Baixo sapal do Faralhão	Raízes	0,10	0,35	0,15	0,32	0,10	1,47	0,12	3,25	5,81
		<i>Spartina maritima</i> Folhas	0,16	0,04	0,04	0,12	0,02	0,04	0,04	0,15	0,51
		Caules	0,04	0,01	0,02	0,05	0,01	0,04	0,03	0,16	0,42
		Rizomas	0,14	0,04	0,05	0,05	0,02	0,05	0,08	0,30	0,49
		Raízes	0,37	0,27	0,12	0,26	0,30	0,36	0,17	1,77	3,30

Anexo V. 9 – Factores de Bioacumulação (FB) de elementos de litófilos, siderófilos e calcófilos nos tecidos de *Scrobicularia plana* e *Spartina maritima* de ambientes intermareais do estuário do Tejo e do Sado.

Estuário	Ambiente	Amostra	Ti	Zr	Hf	Nb	Ta	Mo	W	As	Ag	Cd	Au	Hg	Pb
Tejo	Raso de maré distal do Sítio das Hortas	<i>Scrobicularia plana</i> Visceras	0,040	0,039	0,033	0,049	0,040	0,78	0,17	0,98	22,21	3,47	3,95	1,52	0,58
		Músculo Aductor	0,003	0,004	0,003	0,004	0,003	0,18	0,03	0,36	4,80	0,44	1,18	0,62	0,10
		Pé	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,17	0,02	0,34	1,57	0,18	0,66	0,34	0,03
	Baixo sapal do Rosário	<i>Spartina maritima</i> Folhas	0,100	0,036	0,038	0,139	0,071	0,11	0,24	0,34	2,00	0,39	3,24	0,75	0,41
		Caules	0,009	0,006	0,005	0,015	0,006	0,04	0,03	0,07	1,26	0,20	0,16	0,05	0,04
		Rizomas	0,004	0,002	0,002	0,006	0,003	0,02	0,01	0,06	1,13	0,27	0,08	0,05	0,04
		Raízes	0,045	0,016	0,017	0,069	0,034	0,17	0,18	1,92	31,13	7,41	2,20	1,27	0,82
Sado	Baixo sapal do Faralhão	<i>Spartina maritima</i> Folhas	0,017	0,009	0,011	0,014	0,012	0,77	0,02	0,03	0,33	0,23	0,38	0,07	0,07
		Caules	0,004	0,003	0,003	0,004	0,003	0,18	0,01	0,02	0,23	0,23	0,13	0,02	0,03
		Rizomas	0,015	0,010	0,012	0,013	0,011	0,21	0,02	0,04	0,91	0,97	0,92	0,09	0,13
		Raízes	0,058	0,035	0,038	0,055	0,043	0,84	0,12	1,37	4,28	3,96	1,60	1,20	1,12

Anexo V. 10 – Factores de Bioacumulação (FB) de elementos de terras raras nos tecidos de *Scrobicularia plana* e *Spartina maritima* de ambientes intermareais do estuário do Tejo e do Sado.

Estuário	Ambiente	Amostra	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
Tejo	Raso de maré distal do Sítio das Hortas	Vísceras	0,13	0,15	0,13	0,16	0,17	0,19	0,11	0,18	0,13	0,12	0,12	0,09	0,10	0,09	
		Scrobicularia plana Músculo Aductor	0,02	0,02	0,02	0,03	0,03	0,03	0,02	0,03	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
		Pé	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00
	Baixo sapal do Rosário	Folhas	0,16	0,16	0,17	0,19	0,18	0,28	0,15	0,22	0,13	0,11	0,12	0,09	0,10	0,09	
		Caules	0,02	0,02	0,02	0,01	0,01	0,02	0,00	0,03	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02
		Rizomas	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	0,01	0,01
		Raízes	0,11	0,12	0,12	0,13	0,13	0,22	0,10	0,18	0,13	0,12	0,12	0,09	0,10	0,09	
	Baixo sapal do Faralhão	Folhas	0,03	0,03	0,02	0,03	0,03	0,03	0,03	0,02	0,04	0,03	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
Caules		0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	
Rizomas		0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,02	0,04	0,03	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	
Raízes		0,18	0,19	0,17	0,20	0,23	0,24	0,15	0,29	0,24	0,24	0,22	0,21	0,17	0,18	0,17	

Anexo V. 11 – Razões das concentrações de elementos de terras raras nos tecidos de *Scrobicularia plana* e *Spartina maritima* de ambientes intermareais do estuário do Tejo e do Sado, após normalização relativamente ao sedimento de substrato.

Estuário	Ambiente	Amostra	$\left(\frac{\sum TR_{leves}}{\sum TR_{pesadas}}\right)_N$	$\left(\frac{La}{Yb}\right)_N$	$\left(\frac{La}{Gd}\right)_N$	$\left(\frac{Gd}{Yb}\right)_N$	$\frac{Ce}{Ce^*}$	$\frac{Eu}{Eu^*}$
Tejo	Raso de maré distal do Sítio das Hortas	Visceras	0,67	1,42	1,24	1,15	1,15	1,36
		Músculo Aductor	0,60	1,17	1,10	1,07	1,17	1,31
		Pé	0,58	1,19	1,01	1,17	1,10	1,40
	Baixo sapal do Rosário	Folhas	0,67	1,59	1,08	1,48	0,97	1,72
		Caules	0,69	2,20	3,62	0,61	1,11	2,81
		Rizomas	0,60	1,41	1,16	1,22	0,97	1,90
		Raízes	0,53	1,15	1,13	1,02	1,01	1,90
Sado	Baixo sapal do Faralhão	Folhas	0,59	1,15	1,17	0,98	1,04	1,22
		Caules	0,60	1,15	1,18	0,98	1,06	1,19
		Rizomas	0,68	1,35	1,24	1,09	1,10	1,06
		Raízes	0,52	0,97	1,16	0,84	1,09	1,26

Anexo V. 12 – Concentrações de elementos de terras raras, e respectivos rácios, nos sedimentos de substrato de *Scrobicularia plana* e *Spartina maritima* de ambientes intermareais do estuário do Tejo e do Sado, após normalização relativamente à crosta continental superior (UCC).

ESTUÁRIO	ORGANISMO	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	$\left(\frac{\sum TR_{leves}}{\sum TR_{pesadas}}\right)_N$	$\left(\frac{La}{Yb}\right)_N$	$\left(\frac{La}{Gd}\right)_N$	$\left(\frac{Gd}{Yb}\right)_N$	$\frac{Ce}{Ce^*}$	$\frac{Eu}{Eu^*}$
Tejo	<i>Scrobicularia plana</i>	1,1	1,1	1,2	1,1	1,3	1,2	1,4	1,3	1,4	1,3	1,3	1,4	1,4	1,2	0,5	0,8	0,8	1,0	0,9	0,9
	<i>Spartina maritima</i>	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,1	0,2	0,1	0,2	0,1	0,2	0,2	0,2	0,2	0,5	0,8	0,9	0,9	1,0	0,6
Sado	<i>Spartina maritima</i>	1,0	0,9	0,9	0,8	1,0	1,1	1,2	1,1	1,1	1,0	1,1	1,3	1,2	1,1	0,5	0,8	0,8	1,0	1,0	1,0